

München 1960

**Alkylsilylester anorganischer
Sauerstoffsäuren**

Hubert Schmidbaur



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555225_0031

Alkylsilylester anorganischer Sauerstoffsäuren

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

Hubert Schmidbaur

aus

Landsberg am Lech

Mai 1960



Berichterstatter: 1. Priv. Doz. Dr. Max Schmidt
2. Prof. Dr.-Ing. Dr. h.c. Egon Wiberg

Tag der mündlichen Prüfung: **27. JULI 1960**

Druck: Steinbauer u. Hagemann, München 2

Meinen lieben Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Januar 1958 bis Dezember 1959 im Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter Leitung von Herrn Priv. Doz. Dr. Max Schmidt durchgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Priv. Doz. Dr. Max Schmidt

bin ich zu tiefem Dank verpflichtet. Seine jederzeit gern gewährte Unterstützung, sein grosses Interesse und seine wertvollen Anregungen waren von entscheidender Bedeutung für das Gelingen dieser Arbeit.

Gleichfalls danken darf ich dem Institutsvorstand

Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr. h.c. Egon Wiberg

für die grosszügige Gewährung von Institutsmitteln.

Nicht zuletzt schulde ich schliesslich dem

Bayerischen Staats-Ministerium für Unterricht und Kultus

sowie dem

Verband der Chemischen Industrie,

welche mir durch die Bewilligung eines Staats- bzw. Industriestipendiums meine Studienzeit sehr erleichtert haben, meinen aufrichtigsten Dank.

"Wir haben alle bekannten Typen von organischen Derivaten des Siliciums betrachtet, und wir sehen, wie gering ihre Zahl im Vergleich zu den rein organischen Verbindungen ist. Da die wenigen Arten, die wir kennen, noch dazu in ihren Reaktionsmöglichkeiten sehr beschränkt sind, erscheint der Ausblick auf einen unmittelbaren und wesentlichen Fortschritt auf diesem Gebiet der Chemie nicht sehr hoffnungsvoll."

F. S. Kipping ^I, Dez. 1936

"Das technische Interesse an den organischen Derivaten des Siliciums hat in erheblichem Masse stimulierend auf die Forschung gewirkt, wie schon daraus zu ersehen ist, dass die Zahl der Publikationen auf diesem Gebiete in den letzten acht Jahren grösser gewesen ist als in den achtzig Jahren vorher. Anscheinend ist jetzt die Blütezeit der Organosiliciumchemie gekommen."

E. G. Rochow ^{II}, Mai 1951

Inhaltsübersicht

Seite

A. Aufgabenstellung

B. Allgemeines über Alkylsilanole und ihre Derivate 1

I. Alkylsilanole 1

1. Trimethylsilanol 1

2. Dimethylsilandiol 2

3. Physikalisch-chemische Untersuchungen an Silanolen 2

II. Funktionelle Derivate der Alkylsilanole mit Säuren und Basen . . 2

1. Alkylsilanolate 2

2. Alkylsilylester 3

3. Alkylsilanolderivate von Elementen im "Übergangsgebiet" . . 4

C. Alkylsilanolate 6

I. Alkali-alkyl-silanolate 6

1. Lithiumtrimethylsilanolat 6

2. Natriumtrimethylsilanolat 6

3. Kaliumtrimethylsilanolat 7

II. Alkylsilanolate des Aluminiums 8

1. tris-Trialkylsiloxy-aluminium-Verbindungen 8

2. Alkylsiloxy-aluminium-halogenide 8

3. Alkylsiloxy-aluminium-alkyle 9

III. Alkylsilanolate der Elemente der 1., 2. und 3. Nebengruppe des Periodensystems 9

D. Die Ester der Alkylsilanole 10

I. Borsäurealkylsilylester und ihre Derivate 11

II. Alkylsilylester der Kohlensäure und der Carbonsäuren 13

III. Alkylsilylester der Kieselsäure 14

IV. Alkylsilylester der Salpetersäure 16

1. Trimethylsilylnitrat 16

2. Dimethylsilyldinitrat 17

V. Alkylsilylester der Phosphorsäure und der Chlorphosphorsäuren . . 19

1. Bisheriger Kenntnisstand über Alkylsilylester der Phosphor- säuren 19

	Seite
2. Eigene Ergebnisse zur Chemie der Alkylsilylphosphate	21
a. Darstellung von tris-Trimethylsilylphosphat	21
b. Eigenschaften des tris-Trimethylsilylphosphats	22
3. Zur Chemie der Chlorphosphorsäurealkylsilylester	23
a. Komproportionierung von Alkylsilylphosphaten mit Phosphoroxychlorid	24
b. Spaltung von Hexamethyldisiloxan mit Phosphoroxychlorid	25
c. Spaltung von Hexamethyldisiloxan mit Pyrophosphoryl- chlorid	26
d. Spaltung von Alkylalkoxysilanen mit Phosphoroxychlorid	27
e. Spaltung von Alkylalkoxysilanen mit Pyrophosphorylchlorid	27
f. Spaltungsversuche von Diäthyläther mit Phosphoroxy- chloriden	28
g. Zur Stabilität der Bindungen in Alkylsiloxanen und Alkyl- alkoxysilanen gegenüber Phosphoroxychloriden	28
h. Eigenschaften der Alkyldichlorphosphate	29
i. Eigenschaften des Trimethylsilyldichlorphosphats	30
k. Zur Stabilität eines Chlorphosphorsäure-bis-trimethylsilyl- esters	31
VI. Alkylsilylester der Arsensäuren	32
1. Darstellung von Trimethylsilylorthoarsenat	32
a. Silberorthoarsenat und Trimethylchlorsilan	32
b. Arsenpentoxyd und Hexamethyldisiloxan	33
2. Eigenschaften von Trimethylsilylorthoarsenat	33
a. Physikalische Eigenschaften	33
b. Chemische Eigenschaften	34
3. Zerfallsprodukte des Trimethylsilylorthoarsenats	35
a. Kondensation des Trimethylsilylorthoarsenats bei der Zer- setzungsdestillation	35
b. Die Polymerprodukte aus Arsenpentoxyd und Hexamethyl- disiloxan	37
c. Kondensation des Trimethylsilylorthoarsenats bei Raum- temperatur	37
4. Zur Stabilität von Chlorarsensäuresilylestern	38
VII. Alkylsilylderivate des Sauerstoffs	39
VIII. Alkylsilylester der Schwefelsäure und ihrer Derivate	39
1. Alkylsilylester der Schwefelsäure	39
a. Trimethylsilylsulfat	39
b. Alkylsilylsulfate aus Silikonen und Schwefelsäure	40

c. Schwefelsäureester mehrwertiger Silanole	40
d. Sulfurierung von Alkylsiloxanen mit Halogensulfonsäuren ..	41
α . Sulfurierung von Hexamethyldisiloxan mit Chlor- sulfonsäure	42
β . Sulfurierung von Dimethylpolysiloxan mit Chlor- sulfonsäure	42
γ . Versuch der Sulfurierung von Hexamethyldisiloxan mit Fluorsulfonsäure	43
e. Sulfurierung von Alkylsiloxanen mit Chlorsulfonsäurealkyl- silylestern	44
2. Alkylsilylester der Halogensulfonsäuren	44
a. Alkylsilylester der Chlorsulfonsäure	45
α . Sulfurierung von Alkylchlorsilanen mit Schwefeltrioxyd	45
aa. Trimethylchlorsilan und Schwefeltrioxyd	45
ab. Dimethyldichlorsilan und Schwefeltrioxyd	45
ac. Methyltrichlorsilan und Schwefeltrioxyd	46
β . Sulfurierung von Alkylchlorsilanen mit Chlorsulfonsäure	46
aa. Trimethylchlorsilan und Chlorsulfonsäure	46
ab. Dimethyldichlorsilan und Chlorsulfonsäure	47
ac. Methyltrichlorsilan und Chlorsulfonsäure	47
γ . Alkylchlorsilane und Fluorsulfonsäure	48
aa. Trimethylchlorsilan und Fluorsulfonsäure	48
ab. Dimethyldichlorsilan und Fluorsulfonsäure	50
δ . Versuche zur Spaltung von Alkylsiloxanen mit Sulfuryl- chlorid	53
ϵ . Eigenschaften der Alkylsilylchlorsulfonsäureester	54
aa. Physikalische Eigenschaften	54
ab. Chemische Eigenschaften	55
b. Alkylsilylester der Fluorsulfonsäure	57
α . Sulfurierung von Alkylfluorsilanen mit Schwefeltrioxyd	57
β . Eigenschaften des "Trimethylsilylfluorsulfonats"	58
c. Zur Existenz von Bromsulfonsäuresilylestern	59
3. Alkylsilylester der Alkylschwefelsäuren	59
a. Alkylchlorsilane und Alkylschwefelsäuren	59
b. Alkylchlorsilane und Salze der Alkylschwefelsäuren	60
c. Sulfurierung von Alkylalkoxysilanen mit Schwefeltrioxyd ..	60
d. Sulfurierung von Alkylalkoxysilanen mit Chlorsulfonsäure ..	61
4. Alkylsilylester der Amidosulfonsäuren	62
a. Literaturübersicht	62
b. Eigene Ergebnisse	63

	Seite
5. Alkylsilylester von Arylsulfonsäuren	64
a. Trimethylchlorsilan und Benzolsulfonsäure	64
b. Dimethyldichlorsilan und Benzolsulfonsäure	65
c. Methyltrichlorsilan und Benzolsulfonsäure	65
d. Versuche einer Komproportionierung von Dimethyldichlor- silan und Dimethylsilyl-bis-benzolsulfonsäureester	65
e. Eigenschaften der Methylsilylbenzolsulfonate	66
IX. Alkylsilylester der Selensäure	67
1. Trimethylchlorsilan und Silberselenat	68
2. Dimethyldichlorsilan und Silberselenat	68
3. Eigenschaften der Methylsilylselenate	69
4. Zur Existenz von Chlorselensäuresilyleestern	70
X. Alkylsilylester der Tellursäure	70
XI. Alkylsilylderivate des Fluors	70
XII. Alkylsilylester der Perchlorsäure	71
XIII. Alkylsilylderivate des Broms	73
XIV. Alkylsilylderivate des Jods und des Astatiums	74
XV. Alkylsilylester von Vanadinsäuren	75
1. tris-Trimethylsilylvanadat	75
a. Silberorthovanadat und Trimethylchlorsilan	76
b. Vanadinpentoxyd und Hexamethyldisiloxan	77
c. Vanadinpentoxyd und Trimethylsilanol	77
d. Vanadinoxchlorid und Natriumtrimethylsilanolat	78
e. Eigenschaften des tris-Trimethylsilylvanadats	78
2. Dichlorvanadinsäure-trimethylsilylester	79
a. Vanadinoxchlorid und Hexamethyldisiloxan	79
b. Eigenschaften des Dichlorvanadinsäure-trimethylsilylesters	81
3. Chlorvanadinsäure-bis-trimethylsilylester	82
a. Trimethylsilylorthovanadat und Dichlorvanadinsäure- trimethylsilylester	82
b. Trimethylsilylorthovanadat und Trimethylchlorsilan	83
c. Eigenschaften des Chlorvanadinsäure-bis-trimethylsilyl- esters	83
4. Polymere Alkylsilylvanadate	84
XVI. Alkylsilylester der Chromsäure	86
1. Trimethylsilylchromat	86

	Seite
a. Chromsäureanhydrid und Hexamethyldisiloxan	87
b. Eigenschaften des Trimethylsilylchromats	87
2. Dimethylsilylchromate	88
3. Alkylsilylchromate als Oxydationsmittel	89
4. Zur Existenz von Chlorchromsäuresilylestern	90
a. Chromsäureanhydrid und Trimethylchlorsilan	90
b. Chromylchlorid und Hexamethyldisiloxan	91
XVII. Alkylsilylester der Molybdänsäure	92
1. Silbermolybdat und Trimethylchlorsilan	92
2. Molybdäntrioxyd und Hexamethyldisiloxan	92
3. Molybdändioxydichlorid und Hexamethyldisiloxan	92
XVIII. Alkyl-silylester der Übermangansäure	93
1. Allgemeines	93
2. Trimethylsilylpermanganat	93
a. Silberpermanganat und Trimethylchlorsilan	94
b. Manganheptoxyd und Hexamethyldisiloxan	94
XIX. Alkylsilylester der Perrheniumsäure	96
1. Trimethylsilylperrhenat	96
a. Silberperrhenat und Trimethylchlorsilan	96
b. Rheniumheptoxyd und Hexamethyldisiloxan	97
c. Trimethylchlorsilan und Rheniumheptoxyd	98
d. Rheniumoxychlorid und Hexamethyldisiloxan	98
e. Trimethylsilylperrhenat durch Umesterungsreaktionen ...	99
f. Eigenschaften des Trimethylsilylperrhenats	99
g. Hydrolyse und Analyse des Trimethylsilylperrhenats	100
2. Zur Existenz eines Dimethylsilyl-bis-perrhenats	101
a. Dimethyldichlorsilan und Silberperrhenat	101
b. Dimethyldichlorsilan und Silberperrhenat in Hexamethyl- disiloxan	102
c. Rheniumheptoxyd und Octamethylcyclotetrasiloxan	103
E. Alkylsiloxyverbindungen von Elementen im Übergangsgebiet	104
I. Alkylsiloxyderivate des Germaniums, Zinns und Bleis	105
II. Alkylsiloxyderivate des Antimons und Wismuts	105
III. Alkylsiloxyderivate des Wolframs	106
IV. Alkylsiloxy-titan-Verbindungen und ihre Derivate	106

	Seite
1. tetrakis-Trialkylsiloxy-titan-Verbindungen	107
2. Trialkylsiloxy-titan-halogenide	109
3. Patentliteratur	110
V. Alkylsiloxyderivate des Zirkons und Hafniums	110
VI. Alkylsiloxyderivate der Elemente Niob und Tantal	111
VII. Alkylsiloxyderivate des Poloniums und einiger Actiniden . . .	112
VIII. Alkylsiloxyderivate der Elemente der achten Nebengruppe . .	112
F. Theoretische Ergebnisse	113
I. Zum Mechanismus der beschriebenen Darstellungsmethoden .	113
1. Einfache Substitutionsreaktionen	113
2. Substitutionen mit "Mehrzentrenprozess"	115
a. Rheniumheptoxyd und Hexamethyldisiloxan	115
b. Phosphoroxychlorid und Trimethylmethoxysilan	116
3. Elektrophile Additionen an Alkylsilanderivate mit nach-	
folgender Umlagerung	117
a. Reaktionen von Silanderivaten mit Halogeniden der	
Elemente der dritten Gruppe des Periodensystems	117
b. Reaktionen von Silanderivaten mit Oxyden der Ele-	
mente der sechsten Gruppe des Periodensystems	118
α . Primärreaktion	118
β . Umlagerung der Addukte	119
γ . Nebenreaktionen	121
c. Reaktionen von Silanderivaten mit Halogensulfonsäuren	121
II. Reaktionen der Alkylsilylester anorganischer Sauerstoffsäuren	122
1. Solvolysereaktionen und ihre Produkte	122
2. Intermolekulare Kondensationen	123
III. Zur Konstitution der Alkylsilylester anorganischer Sauerstoff-	
säuren	125
G. Tabellarische Übersicht über die bisher bekannten Grundvertreter	
der Alkylsiloxyverbindungen der Elemente des Periodensystems . . .	127
H. Beschreibung der Versuche	130
I. Allgemeine experimentelle Voraussetzungen	130
1. Ausgangsmaterialien	130
a. Lösungsmittel	130
b. Alkylsilanderivate	130

	Seite
c. Freie Säuren	130
d. Silbersalze	131
e. Säureanhydride	131
f. Säurechloride	131
2. Einige Grundregeln zum Arbeiten mit Alkylsilylestern	131
II. Verschiedene Grundoperationen bei der Darstellung von Silyl- estern	132
1. Silbersalze der Säuren mit Alkylchlorsilanen	132
2. Säureanhydride mit Alkylsiloxanen	134
3. Säureanhydride mit Alkylhalogensilanen und Alkylamino- silanen	136
4. Freie Sauerstoffsäuren mit Alkylchlorsilanen	138
5. Halogensulfonsäuren mit Alkylchlorsilanen	139
a. Chlorsulfonsäure und Alkylchlorsilane	139
b. Fluorsulfonsäure und Alkylchlorsilane	139
6. Halogensulfonsäuren und Alkylsiloxane bzw. -alkoxysilane ..	141
a. Chlorsulfonsäure mit Alkylsiloxanen und Alkoxysilanen ..	141
b. Chlorsulfonsäureester mit Alkylsiloxanen	141
c. Fluorsulfonsäure mit Alkylsiloxanen	141
7. Oxychloride verschiedener Elemente mit Alkylsiloxanen und Alkylalkoxysilanen	143
a. Phosphor- und Vanadinoxchlorid mit Hexamethyldisiloxan	143
b. Oxychloride und Hexamethyldisiloxan	146
c. Phosphoroxychloride und Alkylalkoxysilane bzw. Diäthyl- äther	146
8. Komproportionierungsreaktionen	147
9. Zerfall des Dimethylsilyldinitrats	147
10. Anwendungsbeispiele	150
a. Sulfurierung von Pyridin mit Trimethylsilylchlorsulfon- säureester	150
b. Oxydation von Toluol mit Trimethylsilylchromat	150
I. Zusammenfassung	151
K. Literaturverzeichnis	157

A. Aufgabenstellung

Im Gegensatz zu den schon sehr lange bekannten und genau untersuchten Alkoholen sind unsere Kenntnisse über die ihnen entsprechenden Silanole zur Zeit noch äusserst lückenhaft. In vieler Hinsicht verhalten sich diese Silanole ähnlich wie die Alkohole. Das gilt besonders bezüglich ihres Verhaltens gegenüber Säuren und Basen, mit denen sie Ester bzw. Silanolate bilden. Es war die Aufgabe vorliegender Arbeit, die bisher unbekannten Ester anorganischer Sauerstoffsäuren mit Alkylsilanolen darzustellen und zu untersuchen. Dabei sollte auch die bisher bekannte Literatur über dieses Gebiet zusammengestellt werden, um dann zusammen mit den neuen Ergebnissen der in vorliegender Arbeit beschriebenen Experimentaluntersuchungen ein Gesamtbild des jetzigen Standes der Chemie von Silanolestern anorganischer Sauerstoffsäuren zu erarbeiten. Bei multifunktionellen Sauerstoffsäuren sollten auch deren Derivate mit in die Untersuchungen einbezogen werden.

In der vorliegenden Arbeit wird beschrieben, wie und in welchem Umfang diese Aufgabe gelöst werden konnte.

B. Allgemeines über Alkylsilanole und ihre Derivate

I. Alkylsilanole

Noch vor wenigen Jahrzehnten hat FREDERICK STANLEY KIPPING, der sich 45 Jahre lang mit Organosiliciumverbindungen beschäftigte, diesem Arbeitsgebiet keine grosse Zukunft vorausgesagt. Überraschenderweise aber führte die Entwicklung der letzten 20 Jahre zu einer stürmischen und noch nicht absehbaren Ausweitung der Chemie von Organosiliciumverbindungen. Dies gilt besonders für die Verbindungsklassen der Alkylsiloxane, der Alkylhalogensilane und der Alkylalkoxysilane, während Untersuchungen über Alkylsilanole auffallend selten sind. Deshalb ist über deren Chemie nur sehr wenig bekannt geworden, obwohl A. LADENBURG¹ bereits im Jahre 1871 Triäthylsilanol als ersten Vertreter dieser Verbindungsklasse erhalten hatte. Im Zuge der allgemeinen Ausweitung unserer Kenntnisse über siliciumorganische Verbindungen wurden in neuerer Zeit auch die wesentlichsten Eigenschaften der Alkylsilanole nach und nach bekannt; es wurde immer auf ihre ausgesprochene Neigung zur intermolekularen Kondensation unter Bildung von Siloxanen hingewiesen. Diese Bereitschaft zur Kondensation ist besonders ausgeprägt beim Trimethylsilanol und nimmt mit zunehmender Kettenlänge der Alkylreste in Trialkylsilanol allmählich ab. Noch instabiler als die Trialkylsilanole sind schliesslich die Dialkylsilandiole oder gar die Alkylsilantriole. Von den letzteren sind überhaupt noch keine Vertreter isoliert worden. Eine allgemeine Überbewertung dieses Kondensationsbestrebens, vor allem der niederen Alkylsilanole, hat lange ihre intensivere Untersuchung verzögert und eine Beschäftigung mit diesen Substanzen wenig reizvoll erscheinen lassen.

1. Trimethylsilanol

Die Grundverbindung der homologen Reihe der Trialkylsilanole, Trimethylsilanol (CH_3)₃SiOH, wurde im Jahre 1944 erstmals dargestellt² und kurz charakterisiert. Bald darauf wurden in rascher Folge neue Möglichkeiten zu seiner präparativen Darstellung gefunden. Sie beruhen auf der schonenden Hydrolyse von Trimethylfluorsilan^{3,4}, von Hexamethyldisilazan⁵ und neuerdings auch von Trimethylchlorosilan⁶ oder Trimethylalkoxysilan⁷. Diese Umwege sind erforderlich, um eine sofortige Kondensation des Produkts zu Siloxan zu verhindern. Diese Kondensation wird sowohl von Säuren als auch von Basen katalysiert. Reines Trimethylsilanol ist längere Zeit gut haltbar und kann so mit oder ohne Lösungsmittel zu vielen direkten Reaktionen herangezogen werden.

2. Dimethylsilandiol

Das Grundglied der Reihe der Dialkylsilandiole, Dimethylsilandiol $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OH})_2$, war lange Zeit unbekannt. Seine Existenz bei Normalbedingungen wurde für unwahrscheinlich gehalten. Erst 1953 gelang die Synthese der Verbindung⁸ durch vorsichtige Hydrolyse von Dimethyldialkoxysilanen. Dabei zeigte sich, dass Dimethylsilandiol zwar schöne, farblose Kristalle bildet (Fp 101°C), dass aber schon das Alkali der Glasgefäße genügt, um seine Kondensation zu bewirken. Es ist deshalb nicht möglich, Dimethylsilandiol als solches zu Reaktionen heranzuziehen. Man muss seine Derivate auf Umwegen über andere Dimethylsilylverbindungen herstellen

3. Physikalisch-chemische Untersuchungen an Silanolen

Die bisher zitierten präparativen Arbeiten über einige Alkylsilanole bildeten die Voraussetzung für physikalisch-chemische Untersuchungen der Verbindungen in jüngster Zeit.

L.H. SOMMER und Mitarb. haben die Basizität bzw. Acidität von Trimethylsilanol und tert.-Butanol durch ihr rein qualitatives Verhalten gegenüber Laugen verglichen und eine beachtliche Differenzierung der Eigenschaften der Verbindungen festgestellt^{3,4}. ALLRED, ROCHOW und STONE suchten diese Tatsache durch kernmagnetische Resonanzmessungen an Silanolen zu deuten und fanden, dass der Hydroxylwasserstoff in ihnen schwächer abgeschirmt ist als in tertiären Alkoholen.⁹ Dieser Effekt wiederum wurde von anderen Autoren durch die Wechselwirkung der Elektronen des Hydroxylsauerstoffs mit freien 3d-Bahnen des Siliciumatoms erklärt.¹⁰

Molekulargewichtsbestimmungen in Cyclohexan zeigten eine beträchtliche Assoziation von Silanolmolekülen, die der bei Carbinolen beobachteten weitgehend entspricht.¹¹

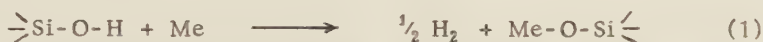
Tiefere Einblicke erlaubten endlich die Auswertungen der von mehreren Autoren gemessenen IR- und Raman-Spektren, aus denen schlüssige Hinweise sowohl auf das saure Verhalten der Verbindungen wie auch auf ihre Assoziation gezogen werden konnten¹²⁻¹⁵.

II. Funktionelle Derivate der Alkylsilanole mit Säuren und Basen

1. Alkylsilanolate

Die Alkylsilanole entsprechen formal den Alkoholen und zeigen dementsprechend auch deren wesentliche Eigenschaften. So lässt sich in beiden Verbindungsklassen der Hydroxylwasserstoff gegen Metalle ersetzen. Dabei erweisen sich nun die Silanole als stärkere Säuren als die zugehörigen Alkohole³, weshalb die Silanolatbildung leichter durchführbar ist als die Alkoholatbildung.

Solche Metallsilanolate werden erhalten vor allem mit den Elementen der linken Hälfte des Periodensystems, also den Alkalimetallen, den Erdalkalimetallen, den Elementen der dritten Gruppe und den zugehörigen Nebengruppenelementen. Diese Silanolatbildung kann man formal durch Wasserstoffabspaltung aus dem Silanol erklären:



Sie ist aber auch durch Wasserabspaltung aus Metallhydroxyd und Silanol denkbar:



Beide Reaktionen wurden praktisch verifiziert.

Solche Silanolate sind nur von einigen der dafür in Frage kommenden Elemente bekannt, während eine ganze Reihe von ihnen noch nicht bearbeitet wurde. Einschlägige Literaturstellen sind in einem nachfolgenden Kapitel zusammengestellt. Eine solche Zusammenfassung erscheint deshalb nötig, weil die Kenntnis der Silanolate wesentlich zum Verständnis der Chemie von Alkylsilylethern der Elemente der rechten Hälfte des Periodensystems beiträgt, die das eigentliche Thema vorliegender Dissertation darstellen. Nicht zuletzt aber stellte sich heraus, dass keine scharfe Grenze zu ziehen ist zwischen den reinen Metallsilanolaten und den reinen Alkylsilylethern, sondern dass in dem dazwischen liegenden Übergangsgebiet Substanzen dargestellt werden können, die sowohl den Charakter eines Silanolates als auch den eines Silylesters in sich vereinigen.

2. Alkylsilylester

In Analogie zur Bildung von Estern aus Alkoholen und anorganischen oder organischen Säuren unter Wasseraustritt lassen sich auch aus Alkylsilanolen und Säuren Ester herstellen. Die formale Bildungsgleichung dafür ist



Solche Ester werden erhalten aus Alkylsilanolen und Säuren von Elementen der rechten Hälfte des Periodensystems.

Um dieses sehr weite Gebiet sinnvoll zu begrenzen, beschränkt sich vorliegende Arbeit auf die Silylester anorganischer Sauerstoffsäuren und ihrer funktionellen Derivate. Damit werden Substanzen, wie etwa Alkylhalogensilane, Alkylsiloxane, Alkylsilazane, Alkylsilthiane und deren Derivate ausgeschlossen. Diese Stoffe liessen sich zwar theoretisch als Ester der Halogenwasserstoffsäuren, des Wassers, Ammoniaks und Schwefelwasserstoffs ebenfalls in dieses Gebiet einordnen, jedoch ist ihre Verwandtschaft mit den echten Alkylsilyl-estern der Sauerstoffsäuren so

gering, dass eine gemeinsame Behandlung eines gewissen Masses an reinem Formalismus nicht entbehren würde.

Frühere Arbeiten anderer Autoren und eigene Untersuchungen zeigten, dass im wesentlichen nur die Sauerstoffsäuren der Elemente in ihrer höchsten und damit meist auch stabilsten Wertigkeitsstufe wirklich beständige und definierte Silyl-ester bilden. (So sind beispielsweise Alkylsilylsulfate sehr stabile Verbindungen, Alkylsilylsulfite aber wurden auf Grund ihrer grossen Instabilität noch nicht erhalten.) Nicht zuletzt aber lassen sich die so verschiedenartigen Ester verschiedener Elemente nur in analogen Wertigkeitsstufen, also am besten in ihrer höchsten Wertigkeitsstufe, gut und sinnvoll miteinander vergleichen. Die Untersuchung der Alkylsilylderivate der Elemente in tieferen Wertigkeitsstufen muss späteren Untersuchungen vorbehalten werden, die sicher noch viele bemerkenswerte Ergebnisse liefern können.

3. Alkylsilanolverbindungen von Elementen im Übergangsgebiet zwischen basischen und sauren Elementen im Periodensystem

Wie bereits erwähnt, bilden Elemente aus der linken Hälfte des Periodensystems vorwiegend Metallsilanolate, solche aus der rechten Hälfte aber Alkylsilylester.

Dazwischen liegt ein Übergangsgebiet, in welchem die Elemente in ihrer höchsten Wertigkeitsstufe Alkylsilanolverbindungen bilden, die in ihrem Charakter in gewissem Masse beiden Grenzgebieten zuzuordnen sind. Für ihre Bildung gelten sowohl Gl. 2 wie auch Gl. 3, je nachdem, ob das Metall-hydroxyl als Metall-hydroxyd oder als Metall-sauerstoffsäure formuliert wird. Eine solche Unterscheidung ist dabei meist nicht möglich. (Es handelt sich um sog. amphotere Hydroxyde.)

Das nebenstehende Periodensystem zeigt, dass dieses Übergangsgebiet die Elemente Germanium bis Blei, Titan bis Hafnium, sowie die Elemente Niob, Tantal, Antimon, Wismut, Tellur, Molybdän, Wolfram und Polonium enthält. Eine grössere Zahl dieser Elemente wurde in ihrem Verhalten gegenüber Silanolen noch nicht untersucht, da es genügte, das Verhalten der Elemente an der Gebietsgrenze zu untersuchen. Oft gibt auch, wenn bekannt, der Charakter der analogen Alkoxyverbindungen einen deutlichen Hinweis auf den Charakter der zugehörigen Siloxy-Verbindung. Die jeweiligen Verhältnisse sollen bei den einzelnen Elementen selbst behandelt und kritisch untersucht werden.

Das Periodensystem auf S. 5 erlaubt eine Übersicht über den Kenntnisstand zu Beginn unserer eigenen Arbeiten und ermöglicht gleichzeitig im Vergleich mit dem Periodensystem auf S. 126, auf dem der Kenntnisstand vom Ende des Jahres 1959 dargestellt ist, einen Überblick über die Erweiterung des Arbeitsgebietes durch Arbeiten fremder Autoren und eigene Untersuchungen im Laufe der Jahre 1958-1959.

	0	1	2	3	4	5	6	7
	a b	a b	a b	a b	a b	a b	a b	a b
1	Nn	H						
2	He	Li	Be	B	C	N	O	F
3	Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
4	Ar	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn
	Fe Co Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
5	Kr	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc
	Ru Rh Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	J
6	Xe	Cs	Ba	La-Cp	Hf	Ta	W	Re
	Os Ir Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At
7	Rn	Fr	Ra	Ac-No				

Periodensystem der Elemente I (1957)

-- Grenze zwischen Elementen, die Alkylsilylester bilden, und den Elementen, von denen sich Alkylsiloxyverbindungen ableiten.

— Grenze zwischen Elementen, die Alkylsilanolate bilden und den zuletzt genannten Elementen.

 Alkylsilanolate bekannt.

 Alkylsilylester bekannt.

 Alkylsiloxyverbindungen bekannt.

 Noch keine Alkylsilanololderivate bekannt.

Die Chemie der Alkylsilanolderivate wird im folgenden bei den einzelnen Elementen eingehender behandelt, wobei die einzelnen Gruppen des Perioden-Systems der Reihe nach betrachtet werden. Dabei wird selbstverständlich auf die Ergebnisse eigener Arbeiten mehr eingegangen als auf die anderer Autoren. Ein zusammenfassendes Kapitel am Ende dieser detaillierenden Ausführungen wird die theoretischen Ergebnisse, vor allem auch einige Gedanken zum Mechanismus der einzelnen Reaktionen, zum Inhalt haben.

C. Alkylsilanolate

I. Alkali-alkylsilanolate

1. Lithium-trimethylsilanolat

Erst einige Jahre nachdem das Natriumtrimethylsilanolat ³ als erstes Alkalimetall-silanolat dargestellt worden war, haben W.S. TATLOCK und E.G. ROCHOW ¹⁶ das analoge Lithiumderivat erhalten. Sie bedienten sich dazu der Umsetzung von Trimethylsilanol mit elementarem Lithium und isolierten das gesuchte Produkt in Form von farblosen, sublimierbaren und hydrolyseempfindlichen Kristallen vom Zersetzungspunkt 120°C und der Sublimationstemperatur 180°C (bei 1 Torr). Eine Darstellung aus Lithiumhydroxyd und Trimethylsilanol führte nicht zum Erfolg. Die Hydrolyse der Verbindung wurde zur Analyse benutzt; zur weiteren Charakterisierung wurde ein IR-Spektrum aufgenommen.

Untersuchungen über homologe Lithiumsilanolate sind nicht bekannt geworden.

2. Natrium-trimethylsilanolat

Zwar hatte A. LADENBURG ¹, der als erster Triäthylsilanol auf mühevolem Wege synthetisiert hatte, damals bereits das zugehörige Natrium-triäthylsilanolat erhalten, jedoch liegen über diese Verbindung nur sehr vage Angaben vor. L.H. SOMMER ³ konnte dann 1946 das homologe Trimethylsilanol-natrium in definierter Form isolieren und eingehender beschreiben. In den folgenden Jahren sind einige Arbeiten über diese Verbindung veröffentlicht worden. L.H. SOMMER selbst benutzte seine Erfahrungen über das Trimethylsilanolat zur Darstellung anderer interessanter Substanzen aus der Reihe der silicium-organischen Verbindungen ⁴. Bald darauf erschien eine Reihe von Patenten, die die Darstellung und Verwendung von Alkalimetallsilanolaten zum Inhalt haben ^{17, 18, 19}. Schliesslich waren noch zwei Publikationen von W.S. TATLOCK und E.G. ROCHOW ^{16, 20} dem gleichen Arbeitsgebiet gewidmet.

Nach diesen Arbeiten kann Natrium-trimethylsilanolat dargestellt werden

- a. aus elementarem Natrium und Trimethylsilanol unter Wasserstoffentwicklung.
- b. aus konzentrierter Natronlauge und Trimethylsilanol unter Wasserabspaltung, sowie
- c. durch Spaltung von Hexamethyldisiloxan mit Ätznatron oder Natriumoxyd unter besonderen Bedingungen.

Von diesen Möglichkeiten ist die erste für den Laboratoriumsmasstab am besten geeignet.

Natrium-trimethylsilanolat ist eine farblose, kristalline Substanz, die in mehreren Modifikationen vorkommen kann. Sie ist im Vakuum bei 150°C unter 1 Torr sublimierbar und nur unter Zersetzung schmelzbar. Die Verbindung ist stark hygroskopisch und lässt sich auf Grund ihrer grossen Reaktionsfähigkeit zu vielen chemischen Umsetzungen verwenden.

In der Literatur waren über andere homologe Natriumsilanolate keine definierten Angaben zu finden (abgesehen von einigen Patentvorschriften über die allgemeine Verwendbarkeit von Verbindungen, wie sie aus den verschiedensten Silikonen mit Ätznatron oder Natrium zu erhalten sind.)

3. Kalium-trimethylsilanolat

Die oben erwähnten Patentvorschriften hatten ihren Anspruch für Natriumsilanolate auch auf die analogen Kaliumverbindungen ausgedehnt. Allerdings haben auch hier erst TATLOCK und ROCHOW¹⁶ das reine Kaliumderivat erstmals genauer untersucht und beschrieben:

Kalium-trimethylsilanolat wird ebenfalls am besten aus elementarem Kalium und Trimethylsilanol unter Wasserstoffabspaltung erhalten. Es bildet farblose, hydrolyse-empfindliche Kristalle verschiedener Modifikationen, die Zersetzungspunkte von 135°C (kubische Form) oder 125°C (orthorhombische Form) zeigen. Seine Reaktionen gleichen ganz denen der analogen Lithium- und Natriumverbindung.

Über Rubidium- und Caesiumsalze des Trimethylsilanols oder anderer Silanole liegen bisher keine Literaturangaben vor. Jedoch kann man sich durch Analogieschlüsse ableiten, dass sich die Eigenschaften solcher Substanzen nicht prinzipiell von denen der beschriebenen Alkalimetall-Derivate unterscheiden dürften.

Ebenso sind bis jetzt keine Alkylsiloxy-Verbindungen der Erdalkalimetalle dargestellt und untersucht worden. Man darf sich von der Chemie dieser Verbindungsklasse sicher noch interessante Ergebnisse erwarten.

II. Alkylsilanolate des Aluminiums

Bei der Betrachtung der Alkylsiloxyderivate der Elemente der dritten Hauptgruppe des Periodensystems fällt auf, dass einmal nur von den Elementen Bor und Aluminium solche Derivate untersucht wurden, und dass zum anderen die Derivate des Bors wiederum eindeutig in die Verbindungsklasse der Sauerstoffsäure-silylester einzureihen sind, nicht aber unter die Gruppe der Metall-silanolate. Die Derivate des Aluminiums hingegen rechtfertigen eine Zuordnung zur letzteren Gruppe. Das steht in Einklang damit, dass auch von den reinen Hydroxylverbindungen dieser beiden Elemente die eine, nämlich Borsäure, eindeutig sauren Charakter, die andere, nämlich Aluminiumhydroxyd, stark amphoteren bzw. ein bestimmtes Mass an basischem Charakter besitzt. Die Verbindungen des Bors sollen daher erst bei der folgenden Gruppe der Silylester behandelt werden.

1. tris-Trialkylsiloxy-aluminium-Verbindungen

Von den Derivaten des Aluminiums, in denen alle drei Valenzen des Metalls mit Trimethylsiloxy-Gruppen abgesättigt sind, sind nur ganz wenige Verbindungen dargestellt worden. Lediglich russische Autoren beschreiben Verfahren, bei denen aus elementarem Aluminium und Trialkylsilanolen (in Gegenwart von HgCl_2 als Katalysator) unter Wasserstoffentwicklung tris-Trialkylsiloxy-aluminium-Verbindungen entstehen^{21, 22}. Dabei werden jedoch auch Substanzen erhalten, von denen nur relativ komplexe Summenformeln angegeben sind, und deren Konstitution nach Ansicht der Autoren nicht eindeutig festzulegen war. Offensichtlich bedarf dieses Gebiet noch eingehenderer Bearbeitung.

In jüngster Zeit sind die Arbeiten noch auf die Derivate des Dimethylsilandiols ausgedehnt worden. Wie leicht verständlich, sind solche Substanzen polymerer Natur, so dass die beobachteten Verhältnisse oft nur qualitativ verfolgt werden können. Es waren auch hier im wesentlichen russische Autoren, die die Darstellung solcher "Polyorganoaluminosiloxane" beschreiben^{23, 26}. Die angewendeten Methoden gleichen weitgehend den früher gebrauchten.

Zuletzt sei eine Patentschrift der SÜD-CHEMIE AG. zitiert²⁷, die auf Untersuchungen am hiesigen Institut basiert.²⁸ Sie beschreibt die Darstellung von Alkylsiloxy-aluminium-Verbindungen aus Alkylsilanolen und elementarem Aluminium und gibt detaillierte Angaben für ein tris-Triäthylsiloxy-aluminium und andere.

2. Alkylsiloxy-aluminiumhalogenide

Am eingehendsten wurden unter den Derivaten des Aluminiums die Gruppe der Siloxy-aluminium-halogenide bearbeitet. An diesen Untersuchungen sind sowohl russische (1957-1958), als auch englische und amerikanische (1958-1959)

Autoren beteiligt, so dass es zuweilen sogar zu einer mehrfachen, obwohl unabhängigen, Untersuchung der gleichen Reaktionen kam. In den betreffenden Arbeiten ^{29, 30, 31} wurde vor allem die Umsetzung von Aluminiumchlorid bzw. -bromid mit Alkylsiloxanen verschiedenen Typs durchgeführt. Dabei werden Substanzen des obengenannten Typs in guten Ausbeuten erhalten. So entsteht aus Hexamethyldisiloxan und Aluminiumhalogeniden der Verbindungstyp $X_2AlOSi(R)_3$, ($X = Hal.$), aus Dialkylpolysiloxanen aber Verbindungen wie $[(R)_2SiOAlXO]_2$ usw., und jeweils die entsprechenden Halogensilane. Die Verbindungen sind meist farblose, kristalline und sublimierbare Substanzen mit interessanten chemischen Eigenschaften.

Diese Reaktionen waren für uns von grossem Interesse, da wir bei ähnlichen Umsetzungen von Siloxanen mit Schwefeltrioxyd analoge Verhältnisse fanden, was vor allem im Hinblick auf den gemeinsamen Mechanismus der Reaktionen von Bedeutung war (vgl. S. 117).

3. Alkylsiloxy-aluminiumalkyle

H. JENKNER ³² stellte durch die Reaktion von Siloxanen mit Aluminiumtriäthyl die analogen Derivate eines hypothetischen R_2AlOH oder $Al(OH)_2$ dar. Auf diese Reaktion, die mit unseren eigenen Arbeiten nicht in näherem Zusammenhang steht, sowie auf die Reaktion von Aluminiumhydrid-Verbindungen kann hier nicht eingegangen werden ³³.

Ebenso sei die Umlagerung von Alkylhalogensilanen mit Aluminiumhalogeniden, die nach einer ganz anderen Richtung hin verläuft ³⁴, hier nur am Rande erwähnt.

Von den übrigen Elementen der dritten Hauptgruppe des Periodensystems (Ga, In, Tl) sind keine Alkylsiloxyverbindungen beschrieben worden.

III. Alkylsiloxyderivate der Elemente der 1., 2. und 3. Nebengruppe des Periodensystems

Von den Elementen der ersten Nebengruppen des Periodensystems sind mit der einzigen Ausnahme des bis-Trimethylsiloxy-quecksilbers keine Alkylsiloxyderivate dargestellt worden.

Diese Substanz erhielten TATLOCK u. ROCHOW ¹⁶ aus Kaliumtrimethylsilanolat und Quecksilberchlorid als unbeständige kristalline Verbindung, deren Eigenschaften nur wenig untersucht worden sind. Sicher sind für die gesamte Gruppe von Verbindungen dieser Nebengruppenelemente noch umfangreiche Resultate zu erwarten.

Man kann einwenden, dass es nicht unbedingt berechtigt ist, die Alkylsiloxyderivate der Elemente der 3. Haupt- und Nebengruppe zu den reinen Alkylsilanolen zu zählen. Andererseits erscheint es aber nicht günstig, diese Verbindungen zu den Derivaten der Elemente des amphoteren Übergangsgebiets zu rechnen, da der basische Charakter der entsprechenden Hydroxyde [wie etwa des $\text{Ga}(\text{OH})_3$, des TlOH oder des $\text{La}(\text{OH})_3$] doch noch wesentlich ausgeprägter ist als bei denen der übrigen beiden Gruppen. Aus diesem Grunde wurde die jetzige Einteilung gewählt.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass Metallsilanolate, (entstanden aus Silanolen mit Metallen unter Wasserstoffentwicklung, aus Silanolen mit Metallhydroxyden unter Wasserabspaltung, durch Ummetallierung von Silanolaten, oder aus Metallhalogeniden und Siloxanen bzw. Silanolderivaten), stabile und definierte Verbindungen darstellen, die bei der Hydrolyse leicht wieder in mehr oder weniger stark basische Metallhydroxyden und Siloxane bzw. Silanole zerlegt werden. Diese Basenbildung bei der Hydrolyse unterscheidet sie stark von den amphoteren oder sauren Alkylsiloxyderivaten der Elemente des restlichen Teils des Periodensystems. Die physikalischen Eigenschaften der bisher bekannten Grundtypen solcher Verbindungen sind in der Tabelle S. 127 übersichtlich zusammengestellt.

D. Die Ester der Alkylsilanole

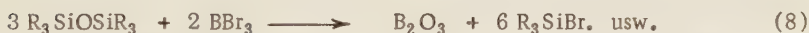
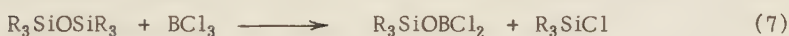
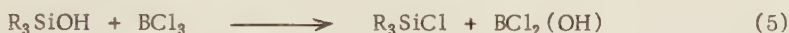
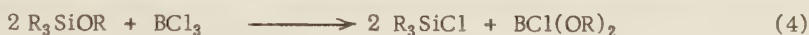
In diesem Kapitel, das den Alkylsilylestern anorganischer Sauerstoffsäuren (mit den auf S. 3 genannten Einschränkungen) gewidmet ist, wird über den Kenntnisstand über dieses Gebiet bis zum Ende des Jahres 1959 berichtet. Diese Übersicht schliesst eine Reihe von Arbeiten fremder Autoren sowie, ausführlich geschildert, eigene Untersuchungen ein. Wir haben uns bei letzteren bemüht, sowohl eine Reihe von Derivaten derjenigen säurebildenden Elemente erstmals darzustellen, über die bisher noch keine Publikationen vorlagen, und deren Reaktionen mit den anderen zu vergleichen, als auch bei Elementen, über die schon Untersuchungen bekannt waren, neue Reaktionen und andere neue Derivate zu finden.

Wir haben uns im allgemeinen auf die Derivate der Methylsilanole beschränkt, weil daraus einige Vorteile zu erwarten waren: Naturgemäss haben diese Derivate auf Grund des niederen Molekulargewichts die tiefsten Siedepunkte, wodurch eine Isolierung durch Destillation entscheidend erleichtert wird. Weiterhin beziehen sich auch die meisten schon zugänglichen Arbeiten auf die gleichen Derivate, wodurch eine günstige Vergleichsmöglichkeit geschaffen wird. Schliesslich sind die Ausgangsmaterialien für Methylsilan-Verbindungen am leichtesten zugänglich, weshalb die Beschäftigung mit diesen Methylsilylderivaten von allgemeinem Interesse ist.

I. Borsäure-alkylsilylester und ihre Derivate

Über Silylderivate der Borsäure lagen, neben solchen der Phosphorsäure und der Schwefelsäure, mit die umfangreichsten Untersuchungen vor, als wir mit unseren Untersuchungen begannen. Wir haben deshalb davon abgesehen, über solche Borverbindungen noch eigene Untersuchungen anzustellen.

Drei grundlegende Arbeiten über die Chemie der Alkylsiloxy-bor-Verbindungen stammen von E. WIBERG und U. KRÜERKE aus den hiesigen Laboratorien ³⁵. Die Autoren befassten sich eingehend mit den Reaktionen der Borhalogenide mit Alkylalkoxysilanen, Alkylsilanolen, Alkylsilanolaten und Alkylsiloxanen. Daneben wurden aber auch noch Alkylborhalogenide des Typs R_3-nBX_n ($X = \text{Halogen}$) ($R = \text{Alkyl}$) mit den genannten Verbindungen umgesetzt. Die folgenden Gleichungen sollen die gefundenen Reaktionsabläufe anhand einiger Beispiele demonstrieren:

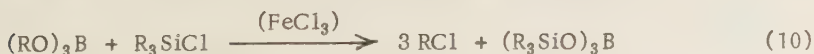
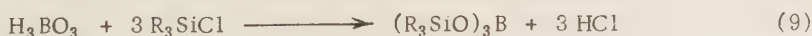


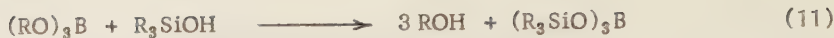
Es fällt auf, dass die analogen Reaktionen von Siloxanen mit Aluminiumhalogeniden zu gleichen Ergebnissen führen, dass aber die Umsetzung mit Alkylalkoxysilanen dort noch nicht durchgeführt wurde (vgl. S. 8).

(Wir haben ähnliche Reaktionen bei anderen Säurehalogeniden, vor allem bei Oxyhalogeniden, gefunden und dadurch ebenfalls einen Weg zu Halogensäurestoffsäuresilylestern gangbar gemacht (s. S. 25)).

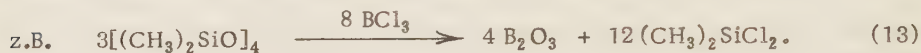
In den folgenden Jahren nach dieser ersten Arbeit über Borverbindungen sind bald eine ganze Reihe anderer Publikationen erschienen:

Der russische Arbeitskreis um M. G. WORONKOW ³⁶ benutzte als Ausgangssubstanz nicht Borhalogenide, sondern Borsäure und Alkylborsäureester. Durch Umsetzung dieser Verbindungen mit Alkylalkoxysilanen, Alkylsilanolen und Alkylsilanolaten sowie mit Alkylchlorsilanen erhielt auch er die entsprechenden Alkylsilylborsäureester:





P. A. McCUSKER und Th. OSTDICK OSB.³⁷ griffen im selben Jahr die schon von WIBERG ausgeführten Reaktionen erneut auf und wendeten sie auf die cyclischen Dimethylsiloxane $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n$ an. Auch dabei werden Siloxane mit Borchlorid zu den entsprechenden Chlorsilanen und Chlorsiloxy-borhalogeniden gespalten. Letztere disproportionieren dann weiter, so dass es letzten Endes zur Bildung von Boroxyd, Dimethyldichlorsilan und trimerem Dimethylsilicon kommt,



wobei letzteres in die Reaktion zurückgeht.

Die gleichen Autoren haben schliesslich in einer erst vor kurzem erschienenen Arbeit³⁸ noch die gleiche Umsetzung mit BF_3 beschrieben, die praktisch zu analogen Ergebnissen führte, so dass auch hier etwa aus Dimethylsiloxan und Bor-trifluorid Alkylfluorsiloxy-borfluoride, Alkylfluorsiloxy-borsäureester und als deren Zerfallsprodukte Alkylfluorsilane und Boroxyd entstehen.

Ein englischer Arbeitskreis um J. EMÉLEUS³⁹ hatte schon ein Jahr vorher die Umsetzung von Borfluorid mit Hexamethyldisiloxan durchgeführt und in ganz analoger Weise Trimethylfluorsilan und Boroxyd erhalten:



Dieser Befund steht in bester Übereinstimmung mit den Ergebnissen der entsprechenden BCl_3 - und AlCl_3 -Reaktion, nur ist hier die Zwischenstufe eines Trimethylsiloxy-bordifluorids auf Grund ihrer grossen Neigung zur Disproportionierung nicht mehr fassbar.

Die wenigen Lücken, die auf dem Gebiet der Alkylsiloxy-bor-Verbindungen offensichtlich noch vorhanden waren, hat nun kürzlich eine Publikation von E. W. ABEL u. Mitarb.⁴⁰ geschlossen, soweit man überhaupt einen endgültigen Abschluss eines solchen Arbeitsgebietes annehmen darf. Wenn sich auch ein Teil von ABELs Reaktionen mit denen WORONKOWs³⁶ decken, so waren doch seine Umsetzungen, ausgehend von Boroxyd und Aminoboranan, eine interessante neue Variation. So fand der genannte Autor, dass sich Boroxyd sowohl mit Siloxanen und Alkylalkoxysilanen, wie auch mit Alkylsilylborsäureestern zur Reaktion zwingen lässt, wenn nur die Bedingungen entsprechend verschärft werden:



Auf diese Weise gelang erstmals unter Druck bei 250°C die Darstellung des zuletzt formulierten Trimethylsilylmetaborates. Die Originalarbeit enthält weiter einen interessanten Vergleich zwischen Alkylsilylboraten und reinen Alkylboraten, auf den hier jedoch nicht eingegangen werden kann.

Es waren nochmals russische Autoren, die in der Reaktion von Trialkylsilanen mit Borsäure einen letzten neuen Weg zur Darstellung von Alkylsilylboraten gefunden haben ⁴¹:



Diese neuartige Umsetzung läuft in Gegenwart von NiCl₂-Katalysatoren in guten Ausbeuten ab und verknüpft erstmals die Chemie der reinen Silane (mit Si-H-Bindungen) mit der der Silylester.

Während die bisher zitierten Autoren meist nur Trialkylsilylborate untersuchten, beschreibt M. G. WORONKOW als einziger auch polymere Polyborato-silicone, auf die hier ebenfalls nicht näher eingegangen werden soll ⁴².

Zum Schluss sei noch auf einige Patentvorschriften hingewiesen, nach denen Alkylsilylborate aus Borsäure und Alkylalkoxysilanen ^{43, 44, 48} sowie aus Borsäure und "Silikolen" hergestellt werden ⁴⁵, und denen zufolge sie sich als Katalysatoren ⁴⁶ oder zur Herstellung des sog. "bouncing putty" verwenden lassen ⁴⁵.

[Über das Verhalten von Alkylhalogensilanen gegenüber Bortrichlorid, das in Hinsicht auf obige Reaktion interessant erscheint, unterrichtet eine Arbeit von R. H. HERBER ⁴⁷].

Die nach den oben kurz skizzierten Darstellungsmethoden gewonnenen Alkylsiloxyverbindungen der Borsäure und ihrer Derivate sind durchwegs farblose und mit wenigen Ausnahmen recht stabile Substanzen. Sie lassen sich durch Destillation gut reinigen und auf Grund ihrer beachtlichen Reaktionsfähigkeit zu vielen chemischen Umsetzungen verwenden. Ihre physikalischen Eigenschaften sind für die typischen Vertreter der Gruppe in der Tabelle S. 127 zusammengestellt. Das allgemeine Kapitel auf S. 113 diskutiert theoretische Fragen, den Mechanismus einiger Reaktionen betreffend.

II. Alkylsilylester der Kohlensäure und der Carbonsäuren

Das erste Element der 4. Hauptgruppe des Periodensystems, der Kohlenstoff, bildet in seiner Oxydationsstufe +4 verschiedene Sauerstoffsäuren. Diese unterscheiden sich wesentlich in ihrem Aufbau und liefern demgemäss auch gänzlich verschiedene Derivate. Die einfachste und bekannteste Säure des Kohlenstoffs ist die Kohlensäure, von der sowohl viele Salze wie auch viele Ester seit langem als stabile Verbindungen bekannt sind. Von der hydratisierten Form der einfachen

Kohlensäure H_2CO_3 , also von der Orthokohlensäure H_4CO_4 , dagegen sind lediglich die Ester als stabile Derivate bekannt. In beiden Fällen ist die freie Säure jedoch nicht existent und nur in wässriger Lösung in geringen Mengen nachgewiesen.

Daneben bildet Kohlenstoff in der Oxydationsstufe +4 die Verbindungen der Klasse der Carbonsäuren der allgemeinen Formel RCOOH , (R = Alkyl oder Aryl oder Wasserstoff). Auch diese Säuren bilden stabile Salze und Ester; in diesem Fall ist aber auch die freie Säure in den meisten Fällen sehr stabil und nicht etwa zersetzlich wie die einfachen Kohlensäuren.

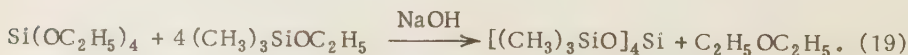
Sowohl von der Ortho- wie auch von der ("Meta"-)Kohlensäure sind unseres Wissens keine Alkylsilylester dargestellt worden. Nicht einmal ein Versuch dazu ist bekannt geworden. Demgegenüber spielen die Alkylsilyl-carbonsäure-ester in Theorie und Praxis eine grosse Rolle. Eine grosse Zahl solcher Ester ist seit mehr als 15 Jahren eingehend untersucht worden⁴⁹. Da die Kohlensäuren und die Carbonsäuren mit ihren Derivaten, also auch mit ihren Estern, fast ganz zur organischen Chemie gerechnet werden, war es nicht am Platz, solche Substanzen im Rahmen der vorliegenden Arbeit darzustellen und zu untersuchen. Bezüglich der Literatur der bereits bekannten Verbindungen der Carbonsäuren, die sich von einfachen Carbonsäuren, aber auch von Aminosäuren, Oxysäuren und anderen, ableiten, darf auf die modernen Monographien über Organosiliciumverbindungen verwiesen werden⁴⁹.

III. Alkylsilanolester der Kieselsäure

Das Element Silicium in seiner stabilsten Oxydationsstufe +4 bildet nur eine monomere Sauerstoffsäure, die Orthokieselsäure H_4SiO_4 (welche aber letztlich auch als ein Tetrahydroxy-silan bezeichnet werden kann). Alle anderen Sauerstoffsäuren des Siliciums entstehen durch Kondensation aus dieser Orthokieselsäure und waren deshalb bei dem beabsichtigten Vergleich der Silylderivate analoger Sauerstoffsäuren der Elemente der rechten Hälfte des Periodensystems nicht von Interesse.

Die Orthokieselsäure ist sowohl zur Salzbildung mit Basen als auch zur Esterbildung mit Alkoholen befähigt. In den letzten Jahren wurden nun einige Verfahren gefunden, um Ester der Kieselsäure mit Alkylsilanolen darzustellen.

M. WRIGHT⁵⁰ ist es als erstem gelungen, aus Alkylsilikaten R_4SiO_4 durch Umesterung mit einem Alkoxysilan die analogen Silylester der Kieselsäure zu synthetisieren:



Die Ausbeute dieser Reaktion liegt wegen verschiedener Nebenreaktionen nur bei $\sim 27\%$ d.Th.

L.H. SOMMER⁵¹ fand in der Reaktion von Natrium-trimethylsilanolat mit Silicium-tetrachlorid einen weiteren Weg zum Trimethylsilyl-orthosilikat:



Aber auch hierbei liegen die Ausbeuten noch unter 40% d.Th.

Schliesslich tauchten noch in der Patentliteratur einige Verfahren zur Herstellung von Silylsilikaten auf, die entweder auf einer gemeinsamen Hydrolyse von SiCl_4 und $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ beruhen⁵²



oder ebenfalls den Umweg über Alkalisilanolate, wie sie auch SOMMER⁵¹ vorschlug, wählen⁵³.

Die gemeinsame Hydrolyse von $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ und SiCl_4 nach Gl. 21 wurde eingehender behandelt in zwei erst in den letzten Monaten erschienenen Publikationen deutscher Autoren^{54, 55}. In diesen Arbeiten wird erstmals auch der Trimethylsilylester der Dikieselsäure $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ beschrieben, dem die Formel $\{[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_3\text{Si}\}_2\text{O}$ zukommt und der sich in seinen Eigenschaften dem entsprechenden Ester der Orthokieselsäure H_4SiO_4 gut anschliesst.

Sämtliche Verfahren führen zu identischen Produkten. Die Alkylsilyl-orthosilikate sind farblose, destillierbare Substanzen, die mit Wasser sofort zu Siloxanen und Kieselsäure hydrolysiert werden. Wir halten es deshalb für vertretbar, diese Stoffe unter die Gruppe der Alkylsilanolester einzureihen und nicht unter die Metallsilanolate oder die Verbindungen des erwähnten Übergangsgebiets. Der saure Charakter des Siliciumdioxys ist im Vergleich zu seinen amphoteren Eigenschaften wesentlich ausgeprägter als bei den Säureanhydriden der Elemente der zuletzt genannten Gruppen.

Da bereits zu Beginn unserer eigenen Untersuchungen die oben aufgeführten Verfahren bekannt waren, hielten wir es nicht für nötig, dieses Arbeitsgebiet noch einmal zu untersuchen, obwohl vielleicht auf anderen Wegen noch weitere Möglichkeiten zur Darstellung solcher Verbindungen, etwa über das erst vor kurzem veröffentlichte Silberorthosilikat Ag_4SiO_4 ⁵⁶, denkbar gewesen wären.

IV. Alkylsilanolester der Salpetersäure ⁵⁷

Die stabilste Sauerstoffsäure des Stickstoffs, des ersten Elements der 5. Hauptgruppe des Periodensystems, ist die Salpetersäure, in der Stickstoff in seiner höchsten Oxydationsstufe +5 vorliegt. Normalerweise leiten sich die Derivate der Salpetersäure von der Meta-Form HNO_3 ab und nicht von der Ortho-Form H_3NO_4 , die ja bei den homologen Elementen Phosphor und Arsen die grösste Bedeutung hat. Zwar sind auch Salze der Orthosalpetersäure bekannt geworden, jedoch kommt ihnen nur geringe Bedeutung zu.

Diesen Verhältnissen entsprechend, versuchten wir einen Alkylsilylester der Meta-salpetersäure darzustellen. Wir wurden bei diesen Versuchen ermutigt durch die Tatsache, dass auch ein analoges tert.-Butylnitrat schon früher beschrieben worden war ^{58, 59} und dass eine ganze Reihe anderer Alkylester der Salpetersäure gut zu handhabende Verbindungen sind. Schliesslich machte uns eine Publikation von PAUL ⁶⁰ noch auf eine Methode aufmerksam, nach der Acylnitrate nach einem relativ gefahrlosen Verfahren aus festem Silbernitrat zu erhalten sind.

1. Trimethylsilylnitrat

Zur Darstellung eines Trimethylsilylnitrates versuchten wir die Umsetzung von Silbernitrat mit Trimethylchlorsilan nach der Gl.:



Für die gesuchte Verbindung war auf Grund der Möglichkeit von innermolekularen Redoxreaktionen und wegen der Unbeständigkeit des Anhydrids der Salpetersäure (N_2O_5) keine grosse Stabilität zu erwarten. Deshalb führten wir die bezeichnete Umsetzung bei niederen Temperaturen, also etwa bei 0-20°C und in einem inerten Lösungsmittel durch, in dem seinerseits aber das Silbernitrat nicht vollkommen unlöslich sein sollte. Letzteres hätte wegen des Vorliegens einer ausschliesslich heterogenen Reaktion zu niederen Ausbeuten und unerwünscht langen Reaktionszeiten geführt. Letztlich musste gebildetes Silberchlorid in dem gewählten Solvens unlöslich, das Produkt aber löslich sein. Diesen Anforderungen genügte nach unseren Vorversuchen Tetrahydrofuran, wenn es in vollkommen reiner und trockener Form verwendet wurde. Absoluter Diäthyläther und andere Lösungsmittel haben sich dagegen nicht bewährt. Die Reaktion läuft mit schwach positiver Wärmetonung ab und das Produkt kann nach Filtration und Entfernung des Lösungsmittels aus dem Filtrat im Vakuum durch Destillation erhalten werden. Bei einer Reaktionsdauer von 2-3 Std. werden Ausbeuten von ~ 30% d.Th. gefasst. Durch längere Reaktionsdauer nimmt die Ausbeute nicht weiter zu, sondern auf Grund des langsamen Zerfalls rasch ab. (Versuch 1)

Trimethylsilylnitrat stellt bei Normalbedingungen eine farblose, bewegliche Flüssigkeit dar, die an der Luft schwach raucht und von Wasser augenblicklich zu Trimethylsilanol und Salpetersäure hydrolysiert wird:



Die Verbindung ist aber auch bei Wasserausschluss bei Zimmertemperatur nicht stabil, sondern zerfällt langsam in Stickoxyde und Hexamethyldisiloxan, so dass der Gasraum über dem Präparat schon nach kurzer Zeit braun gefärbt wird und (wenn verschlossen) einen beträchtlichen Gasdruck entwickelt:



Dieser Zerfall wurde nur qualitativ verfolgt. So zeigte der Rückstand eines Präparats, das 3 Tage unter einem Chlorcalciumrohr gestanden war, einen Siedepunkt von 97-99°C/720 mm Hg und war mit Wasser nicht mischbar (noch zeigte er saure Reaktion) ($K_{p, \text{Lit.}}$ für Hexamethyldisiloxan 99-100°C/750 mm Hg.) Die Zerfallsgase waren an der Farbe und am Geruch leicht als NO_2 zu erkennen. Lediglich der Sauerstoff war in diesem Gemisch nicht eindeutig nachzuweisen.

Wegen des raschen Zerfalls des Präparats, der manchmal auch recht heftig verlaufen konnte, wurde es jeweils nur in kleinen Mengen in sog. Schlangenrohren destilliert, die aber leider keine genauen Siedepunktsbestimmungen zulassen. Wir extrapolierten aus der gemessenen Badtemperatur einen ungefähren Siedepunkt von 40°C bei 1 mm Hg. Beim Arbeiten in schlechterem Vakuum zersetzte sich Trimethylsilylnitrat vor der Destillation. In den Kühlfallen vor der Pumpe sammelten sich grössere Mengen braunen Kondensats von Stickoxyden.

Zur Analyse wurde frisch destilliertes Trimethylsilylnitrat in einen Überschuss Wasser eingewogen und die entstandene Salpetersäure acidimetrisch titriert. Die Bestimmung der anderen Bestandteile machte wegen der Instabilität der Substanz Schwierigkeiten und führte nicht zum Erfolg. Unter den Hydrolyseprodukten wurden Hexamethyldisiloxan, Nitrationen, aber keine Halogenionen qualitativ nachgewiesen. Letztlich gab auch der Zerfall der Substanz nach Gl. 24 zu Hexamethyldisiloxan einen untrüglichen Hinweis darauf, dass die Trimethylsilylgruppen des Ausgangsmaterials im Produkt unverändert enthalten waren.

2. Dimethylsilyldinitrat

Nachdem die Darstellung des Trimethylsilylnitrats nach obiger Methode gelungen war, versuchten wir auf dem gleichen Weg das Dimethylsilyldinitrat zu erhalten:



Zu diesem Zweck wurden stöchiometrische Mengen Dimethyldichlorsilan und Silbernitrat in absolutem Tetrahydrofuran umgesetzt. Wir beobachteten eine schwach exotherme Reaktion und eine deutliche Veränderung der Struktur des Bodenkörpers. Die übliche Aufarbeitung nach einer Reaktionsdauer von 1 Std. bei 10-15°C lieferte nach Abziehen des Lösungsmittels einen fast farblosen flüssigen Rückstand. Wurde dieser Rückstand einige Minuten bei 20°C verschlossen gelassen, so zersprang der Kolben mit lautem Knall und Ausstossen von braunen Gaswolken. Wir haben deshalb bei weiteren Ansätzen das Präparat entweder sofort hydrolysiert oder in flüssiger Luft abgeschreckt. Die quantitativ verfolgte Hydrolyse diente zur Analyse des Rohprodukts und lieferte gute Werte für den gesuchten Nitratgehalt der Verbindung. Dazu wurde wie oben verfahren. Weiter zeigte die Hydrolyse deutlich eine Bildung von Silikonölen, was an der typischen Veränderung frischer Glasgeräte gut zu erkennen war.



Es hat sich gezeigt, dass Dimethylsilylnitrat nicht unzersetzt destillierbar ist, sondern beim Erwärmen im Vakuum auf Temperaturen über 10°C rasch unter Abgabe von Stickoxyden und Bildung von trüben Silikonmassen zerfällt. Diesen Zerfall im Vakuum haben wir mit Hilfe wiederholter acidimetrischer Titration von entnommenen Proben für eine Temperatur von 10°C über einige Zeit hin verfolgt. Das nachfolgende Diagramm zeigt die Zunahme des Säure-äquivalentgewichts des Zersetzungsrückstands als Funktion der Zeit, was einer Abnahme des Gehalts an Silylnitratgruppen entspricht. Es lässt sich ersehen, dass dieser Zerfall fast linear verläuft, wenn die Zersetzungstemperatur konstant gehalten wird, vorausgesetzt, dass die beim Zerfall entstehenden Gase (NO_2 und O_2) laufend aus dem Gemisch entfernt werden und die Zerfallswärme abgeführt wird. Letzteres war durch das Temperaturbad gewährleistet. (Versuch 81)

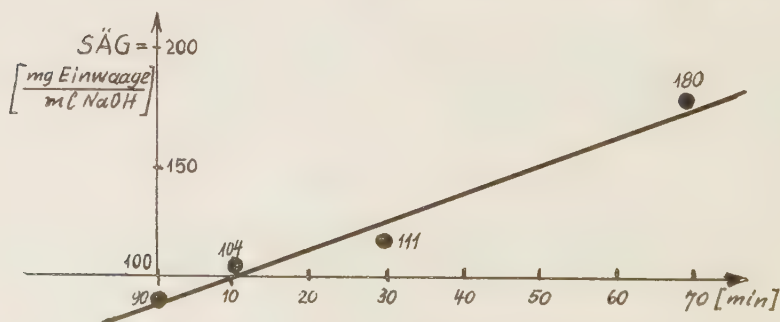
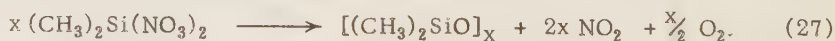


Abb. 1 Zerfall des Dimethylsilyldinitrats

Wegen der erwähnten grossen Zersetzlichkeit des Dimethylsilyldinitrats musste von einer weiteren Bestimmung physikalischer Eigenschaften abgesehen werden. Im Experimentalkteil geben die Versuche 1 u. 2 Vorschriften für die Darstellung der Methylsilylnitrate. Die zugehörigen Analysenwerte zeigt folgende Tabelle. (Versuch 2)

Tabelle 1 Analysen der Methylsilylnitrate

	Einwaage	n/10 NaOH	% NO ₃	
			gef.	ber.
(CH ₃) ₃ SiNO ₃	138 mg	9,98 ml	44,85	45,86
(CH ₃) ₂ Si(NO ₃) ₂	223 mg	24,7 ml	68,63	68,94

Da die Metasalpetersäure nur eine monovalente Sauerstoffsäure darstellt, besteht keine Möglichkeit, multifunktionelle Derivate ihrer Alkylsilylester zu bilden, wie es bei den polyvalenten Säuren der übrigen Elemente der 5. Hauptgruppe des Periodensystems möglich ist. Wir haben uns deshalb bald der Chemie der letzteren zugewendet, da sie eine grössere Variationsbreite für chemische Reaktionen und Derivate erlaubt.

V. Alkylsilanolester der Phosphorsäure und der Chlorphosphorsäuren

Den organischen Derivaten der Phosphorsäure wurde schon frühzeitig grosses Interesse entgegengebracht. So gelang F. VÖGELI⁶¹ bereits 1849 die Darstellung des ersten Trialkylphosphats, des Triäthylphosphats. Im Laufe der folgenden Jahre wurden in immer rascherer Folge eine Vielzahl von Phosphorsäureestern entdeckt, deren Gesamtheit heute kaum zu übersehen ist.

Die Darstellung von Alkylsilylestern hingegen wurde erst in den vergangenen 15 Jahren beschrieben, als solche Verbindungen im Zuge der zunehmenden technischen Bedeutung von Alkylsiloxanen an Interesse gewonnen hatten.

1. Bisheriger Kenntnisstand über Alkylsilylester der Phosphorsäuren

Durch Umsetzung von Hexamethyldisiloxan mit Phosphorpentoxyd gelang R. O. SAUER⁶² 1944 erstmals die Synthese des Trimethylsilyl-orthophosphats nach der Gleichung:



Eine bedeutende Erweiterung unserer Kenntnisse über Alkylsilylester der Phosphorsäure vermittelten erst 10 Jahre später die Arbeiten von F. FÉHÉR und Mitarbeitern^{63, 64, 65} über "Silicophosphorsäure- und Silicothiophosphorsäureester", auf die im folgenden kurz eingegangen werden soll.

Die genannten Autoren fanden vier Möglichkeiten zum Aufbau von Si-O-P-Bindungen. Die Kondensation von Alkylchlorsilanen mit Phosphorsäuren oder Phosphaten unter Chlorwasserstoff- bzw. Metallchlorid-Abspaltung (eventuell mit Hilfe von Pyridin) stellt hiervon die gängigste Methode dar:



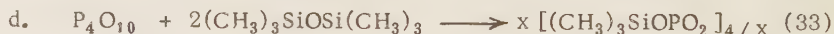
Eine Kondensation von Alkylchlorsilanen mit Alkylphosphaten unter Alkylchlorid-Abspaltung ist ein weniger gebräuchlicher Weg, der nur in speziellen Fällen, in Gegenwart von Katalysatoren und unter schlechten Ausbeuten gangbar ist:



Auch die umgekehrte Reaktion von Alkylalkoxysilanen mit Halogenphosphorsäure-Derivaten ist prinzipiell möglich und zuweilen anwendbar:



Schliesslich untersuchten auch FÉHÉR und Mitarbeiter nochmals die Reaktion von P_4O_{10} mit Siloxanen und geben hierfür eine neue modifizierte Arbeitstechnik an. Es entsteht dabei nicht nur der Alkylsilylester der Orthophosphorsäure, sondern auch kondensierte Produkte, die näherungsweise der Metaphosphorsäure zugeschrieben werden können:

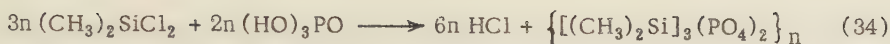


Die Autoren gelangten auf diesen vier Wegen zu einer Reihe neuer "Silicophosphorsäure-ester" und bestimmten deren wesentliche physikalische und chemische Eigenschaften.

Eine neue Arbeit der FÉHÉRschen Schule aus jüngster Zeit⁶⁵ schildert weitere Möglichkeiten zur Synthese und die Wandlungsfähigkeit der Eigenschaften solcher Verbindungen. Diese Untersuchungen stehen mit vorliegender Arbeit nicht in direktem Zusammenhang. Es sei auf diese mögliche Variante lediglich verwiesen.

Ungefähr in den gleichen Jahren, als FÉHÉR und Mitarbeiter die Chemie der Alkylsilylphosphate auf breitere Grundlagen stellten, begannen auch hier russische Autoren sich mit den gleichen Problemen zu befassen.

M.G. WORONKOW und seine Mitarbeiter, die in dieser Arbeit häufig zitiert werden müssen, haben in den uns bekannten Publikationen im wesentlichen von den gleichen Verfahren Gebrauch gemacht, die oben schon angeführt wurden⁶⁶⁻⁶⁹. Sie wurden zuweilen auch auf multifunktionelle Alkylsilanole übertragen und so aus diesen polymere Produkte dargestellt, z.B.:



Eine neue Variante in der Darstellungsmethodik ist weiterhin in den Umsetzungen von Alkylalkoxysilanen mit freier Phosphorsäure zu sehen, die nach WORONKOW u. M. wie folgt verläuft:



K. A. ANDRIANOW und seine Mitarbeiter⁷⁰ sowie A. P. KRESHKOW und D. A. KARATEEV⁷¹ sind unter den übrigen russischen Autoren, die sich mit dem behandelten Arbeitsgebiet befassten, ebenfalls nur kurz zu erwähnen, da sich ihre Arbeitsmethoden weitgehend mit den bereits beschriebenen decken, wenn sie auch zuweilen an Stelle der freien Phosphorsäure deren Anhydrid in die Reaktionen einsetzen oder andere nicht sehr wesentliche Veränderungen anbringen.

Schliesslich sind noch eine ganze Reihe von anderen Autoren anzuführen, die sich mit irgendeiner speziellen Reaktion aus der Chemie der Silylphosphate befasst haben⁷²⁻⁷⁸. Da eine ins Einzelne gehende Darstellung dieser Publikationen hier zu weit führen würde und auch keine grundsätzlich neuen Erkenntnisse vermitteln kann, sei diesbezüglich auf die Originalliteratur verwiesen.

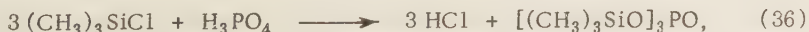
Aus den bisher gebrachten Beispielen ist deutlich zu ersehen, dass sich unter den Sylylestern anorganischer Sauerstoffsäuren speziell die Derivate der Phosphorsäuren durch intensive und eingehende Bearbeitung durch die verschiedensten Arbeitskreise erfreuen. Ihre Chemie hat sich im Laufe von nur wenigen Jahren weit ausgedehnt und viele neue Erkenntnisse gebracht.

In unseren eigenen Untersuchungen, die sich überwiegend mit den Silylderivaten der Chlorphosphorsäuren befassten, dienten die Silyl-orthophosphate häufig als Ausgangsmaterialien. Wir waren deshalb genötigt, uns auch mit deren Darstellungsmethoden und Eigenschaften nochmals zu beschäftigen. Sofern dabei neue Ergebnisse erzielt wurden, sind sie im folgenden kurz angeführt.

2. Eigene Ergebnisse zur Chemie der Alkylsilylphosphate

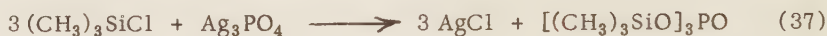
a. Darstellung von tris-Trimethylsilyl-phosphat

Das für unsere Versuche zur Darstellung von Chlorphosphorsäure-silylestern gebrauchte $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_3\text{PO}$ haben wir nach zwei Methoden in guten Ausbeuten rein gewinnen können. Die erste dieser Methoden, nämlich die Umsetzung von wasserfreier Phosphorsäure mit Trimethylchlorsilan nach der Gleichung:



wurde zwar, wie bereits erwähnt, auch schon von russischen Autoren beschrieben⁶⁶⁻⁶⁹, doch waren wir auf Grund der Schwerzugänglichkeit dieser Literaturangaben gezwungen, Einzelheiten dieser Umsetzung selbst zu erarbeiten. Wir haben gefunden, dass die Umsetzung unter normalen Bedingungen mit Ausbeuten von ca. 60% d.Th. abläuft. Es wurden keine destillierbaren Nebenprodukte beobachtet. Die nachfolgende Tabelle 2 gibt einige diesbezügliche Zahlenangaben. Über experimentelle Einzelheiten siehe bei Versuch 42/43 u. S. 138.

Als zweite Methode zur Darstellung der Verbindung versuchten wir die Umsetzung von wasserfreiem Silberorthophosphat mit Trimethylchlorsilan in inerten organischen Lösungsmitteln. Diese Reaktion sollte nach der folgenden Gleichung ebenfalls zum tris-Trimethylsilylphosphat führen:



Wir haben gefunden, dass diese Umsetzung wirklich in guten Ausbeuten zum gewünschten Produkt führt, ohne dass scharfe Bedingungen oder lange Reaktionszeiten angewendet werden müssen. Einzelheiten über dieses Verfahren gibt die nachfolgende Tabelle 2 und der Versuchsteil (Versuch 3) (S. 132).

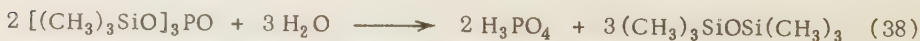
Die letztgenannte Reaktion ist deshalb von besonderem Interesse, da sie auch beim analogen Silberorthoarsenat anwendbar ist und auf dem gleichen Wege die homologe Arsenverbindung liefert. Sie stellt die schonendste Methode zur Herstellung von Silylestern überhaupt dar, und ist deshalb gerade bei zersetzlichen Produkten von grossem Wert.

b. Eigenschaften des tris-Trimethylsilyl-phosphats

Der nach den beiden vorstehenden Methoden erhaltene Ester wurde in seinen physikalischen Eigenschaften, über die bisher recht widersprechende Angaben vorgelegen waren, neu festgelegt.

Die Verbindung stellt bei Normalbedingungen eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit dar, die bei +3,5°C zu farblosen Nadeln erstarrt. Unter den verschiedenen Drucken haben wir folgende Siedepunkte neu bestimmt: $K_{p_{1,1}} = 56-57^\circ\text{C}$, $K_{p_{10,5}} = 104-106^\circ\text{C}$, $K_{p_{732}} = 228-229^\circ\text{C}$. (Vgl. hierzu die Literaturangaben bei⁶²⁻⁶⁵). Die von uns gefundenen Dichten und Brechungsindices stimmen mit früheren Angaben dagegen gut überein: $n_D^{20} = 1,4089 \pm 0,0001$. $d_{22}^4 = 0,956$.

In Abwesenheit von Feuchtigkeit ist Trimethylsilylorthophosphat bis weit über 200°C stabil. Von Wasser wird es jedoch augenblicklich unter Bildung von Phosphorsäure und Hexamethyldisiloxan verseift:



Die gebildete Phosphorsäure kann leicht acidimetrisch oder gravimetrisch bestimmt werden, wodurch eine einfache Analysenmöglichkeit der Substanz gegeben ist. (Vgl. nachstehende Tabelle 3.)

Tab. 2 Darstellung von $[(CH_3)_3SiO]_3PO$, Siedepunkte und Ausbeuten

Versuch	H ₃ PO ₄	Ag ₃ PO ₄	(CH ₃) ₃ SiCl	Lösungsmittel	Kp _{Torr}	Ausbeute
42	27 g	-	105 ml	-	Kp _{1,1} 56°	51,5 g = 59,5%
43	41,8 g	-	200 ml	-	Kp _{1,3} 61°	80,0 g = 59,7%
3	-	8,9 g	8,1 ml	27,5 ml(CH ₂ Cl ₂)	Kp _{1,5} 61°	5,3 g = 79,6%

Tab. 3 Analysenwerte für $[(CH_3)_3SiO]_3PO$

	Einwaage	Auswaage Mg ₂ P ₂ O ₇	% P gef.	% P ber.
1	214,8 mg	77,4 mg	10,0	9,85
2	157,7 mg	56,1 mg	9,92	9,85

3. Zur Chemie von Chlorphosphorsäure-alkylsilylestern^{80,81}

Die letzten Kapitel haben in kurzen Umrissen die Vielfalt der Literaturangaben über Silylester der Phosphorsäuren demonstriert. Es war jedoch gleichzeitig aufgefallen, dass trotzdem keinerlei Untersuchungen über Halogenphosphorsäurederivate vorlagen. Diese Tatsache ist deshalb verwunderlich, weil die Alkylester solcher Halogenphosphorsäuren altbekannte und viel verwendete Verbindungen sind⁸².

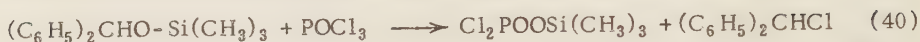
Bei einem eingehenden Literaturstudium haben wir schliesslich doch einen kurzen Hinweis auf einen Alkylsilylester der Dichlorphosphorsäure gefunden: W. GERRARD, I. FERTIG und H. HERBST⁸³ beschreiben in einer 1957 erschienenen Arbeit neue Wege zur Darstellung von Halogenphosphorsäurealkylestern. Die Autoren studierten die Umsetzung von Trimethylbutoxysilan mit Phosphoroxchlorid und gelangten unter Abspaltung von Trimethylchlorsilan zum Dichlorphosphorsäurebutylester:



Bei Verwendung von POBr₃ an Stelle von POCl₃ entsteht der analoge Dibromphosphorsäureester.

Die obige Reaktion nach Gl. 39 wurde von den Autoren nun auch in zwei Beispielen auf Alkylalkoxysilane angewendet, in denen der Alkoxy-Rest am C-Atom 1 durch Arylreste substituiert ist. Überraschenderweise lieferten diese Substanzen mit Phosphoroxchlorid jetzt nicht mehr den entsprechenden Alkylester, sondern

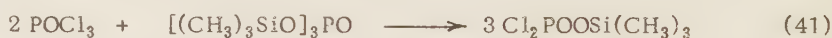
den Alkylsilylester der Dichlorphosphorsäure nach der Gleichung:



Andere Versuche zur Darstellung dieses ersten Alkylsilylesters der Dichlorphosphorsäure, den W. GERRARD u. Mitarb. auf diese Weise (als Nebenprodukt) erhalten hatten, haben die Autoren nicht unternommen. Auch auf eine nähere Charakterisierung der Verbindung haben sie keinen Wert gelegt und begnügen sich mit der Angabe eines Siedepunktes. Aus diesem Grunde ist ein Teil der vorliegenden Arbeit der Darstellung und Untersuchung des Dichlorphosphorsäuretrimethylsilylesters gewidmet. Diese Untersuchungen wurden verbunden mit dem Studium der Stabilität von Si-O und C-O-Bindungen gegenüber einer Spaltung mit zwei verschiedenen Phosphoroxhalogeniden.

a. Komproportionierung von Alkylsilylorthophosphaten mit Phosphoroxchlorid

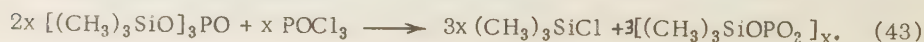
Als einfachste Möglichkeit zur Darstellung von Trimethylsilylestern der Chlorphosphorsäuren erschien eine Komproportionierung von Silylestern der Orthophosphorsäure und ihrem Säurechlorid in verschiedenen molaren Verhältnissen. So sollten beispielsweise aus $POCl_3$ und $[(CH_3)_3SiO]_3PO$ im Molverhältnis 2 : 1 der Dichlorphosphorsäure-ester, und im Molverhältnis 1 : 2 der Monochlorphosphorsäureester des Trimethylsilanolts entstehen:



Schon bei diesen Versuchen zeigte sich, dass dem Monochlorphosphorsäureester eine wesentlich geringere Stabilität zukommen musste als dem Dichlorphosphorsäureester. Die beiden Umsetzungen waren nämlich nur erfolgreich in bezug auf die Darstellung des letzteren. Ein Monochlorphosphorsäureester war nicht erhältlich.

Eine Mischung von $[(CH_3)_3SiO]_3PO$ und $POCl_3$ im Molverhältnis 1 : 2 reagiert innerhalb kurzer Zeit bei etwa $140^\circ C$ unter Synproportionierung nach Gl. 41. Bei der anschliessenden Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wird das gewünschte Produkt in etwa 30proz. Ausbeute erhalten. Als Rückstand hinterbleiben zähflüssige Silylpolyphosphate. Es bilden sich demnach also beachtliche Mengen an Nebenprodukten, vor allem Trimethylchlorsilan, das aus dem Vorlauf der Destillation durch seinen Siedepunkt und seine physikalischen Eigenschaften identifiziert werden konnte. Die Zusammensetzung der zähen Polyphosphate andererseits entspricht der eines verunreinigten Trimethylsilylmetaphosphats.

Die Bildung dieser beiden Nebenprodukte lässt sich gut in der folgenden Gleichung formulieren:



Daraus ist leicht zu ersehen, dass es sich dabei gleichzeitig nur um die Komproportionierung im umgekehrten Mengenverhältnis der Ausgangsmaterialien handelt, von der an sich nach Gl. 43 die Bildung von $\text{ClPO}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_2$ erwartet worden war. Selbstverständlich wurden aus diesem Grund ein Teil des eingesetzten POCl_3 unverbraucht zurückgewonnen. (Versuch 74-76)

Wir haben anschliessend auch die Umsetzung von Silyl-ortho-phosphat und Phosphoroxychlorid im Molverhältnis 2 : 1 nach Gl. 42 im Experiment geprüft. Es zeigte sich wirklich, dass bei dieser Reaktion kein Chlorphosphorsäureester erhalten werden kann, sondern lediglich dessen Zerfallsprodukte Trimethylchlorsilan und polymeres Trimethylsilylmetaphosphat. Das letztere Polymere ist auf Grund seiner Entstehung aus Phosphoroxihalogenid selbstverständlich noch mit Halogen verunreinigt. Als weitere Nebenprodukte werden bei dieser Umsetzung beträchtliche Mengen des Dichlorphosphorsäureesters erhalten. (Versuch 77)

Aus diesen Experimenten war zu schliessen, dass von den beiden möglichen Chlorphosphorsäuresilylestern, $(\text{CH}_3)_3\text{SiOPOCl}_2$ und $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_2\text{POCl}$, dem ersteren die weit höhere Stabilität zukommt. Unter den obigen Bedingungen scheint dieser Ester überhaupt der einzig stabile zu sein. Diese Tatsache steht in Einklang damit, dass bei den analogen Vanadinverbindungen $(\text{CH}_3)_3\text{SiOVOC}_l_2$ und $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_2\text{VOCl}$ in gleicher Weise dem Dichlorvanadinsäureester die weit grössere Stabilität zukommt (vgl. S. 82)

b. Spaltung von Hexamethyldisiloxan mit Phosphoroxychlorid

Die Solvolyse von Phosphoroxychlorid in Wasser oder Alkoholen bleibt nicht auf der Stufe der Dichlorphosphorsäure stehen, sondern führt sofort weiter zu halogenfreier Phosphorsäure bzw. zu deren Ester.⁸²

Im Gegensatz dazu haben wir gefunden, dass die Solvolyse von POCl_3 in überschüssigem Hexamethyldisiloxan ausschliesslich zum Dichlorphosphorsäureester und Trimethylchlorsilan führt:



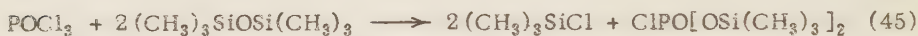
Die beschriebene Umsetzung war anfangs insofern von geringem Interesse, als sich das Gleichgewicht nach Gl. 44 nur in ganz geringem Masse nach rechts verschieben liess und die Ausgangsstoffe im wesentlichen unverändert blieben. Die Ausbeuten der Reaktion lagen damit (ohne besondere Vorkehrungen) sehr tief.

Es gelang jedoch, das Gleichgewicht auf einfache Weise dadurch nach rechts zu verschieben, dass das als Nebenprodukt gebildete Trimethylchlorsilan (die leichtest flüchtige Komponente des Reaktionsgemischs) laufend aus dem Reaktionsgemisch entfernt wurde. Dadurch konnten die Ausbeuten um ein Vielfaches gesteigert werden, wenn die Umsetzung auch jetzt noch bei weitem nicht quanti-

tativ verlief. Das Trimethylchlorosilan war nur als azeotropes Gemisch mit Hexamethyldisiloxan aus dem Gemisch zu entfernen und war erst durch mehrmalige Fraktionierung desselben rein erhältlich. Zur Bestimmung der Ausbeute genügt aber eine einfache acidimetrische Gehaltsbestimmung.

Der nach diesem Verfahren gewonnene Dichlorphosphorsäuretrimethylsilylester war als destillierbare Flüssigkeit leicht von den übrigen Reaktionsprodukten abtrennbar und zeigte die gleichen Eigenschaften, wie die nach anderen Verfahren gewonnenen Ester.

Es sei nochmals ausdrücklich darauf verwiesen, dass bei der durchgeführten Umsetzung nie eine Bildung des Zweitsubstitutionsprodukts des POCl_3 , also des Chlorphosphorsäure-bis-trimethylsilylesters, beobachtet wurde. Eine solche Bildung wäre ja theoretisch nach der folgenden Gleichung leicht möglich gewesen:



Auch aus diesem Befund ist ein Hinweis dafür gegeben, dass diesem Ester der Chlorphosphorsäure keine grosse Bildungstendenz zugesprochen werden kann (s.o.).

c. Spaltung von Hexamethyldisiloxan mit Pyrophosphorylchlorid

Nach einer kürzlich erschienenen Arbeit von H. GRUNZE⁸² ist Pyrophosphorylchlorid $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ unter besonderen Bedingungen zu neuartigen Solvolysereaktionen geeignet, bei denen lediglich die F-O-P-Bindung, nicht aber die P-Cl-Bindungen solvolysiert werden. So hat der Autor gefunden, dass die partielle Hydrolyse und Alkoholyse von Pyrophosphorylchlorid jeweils zur Dichlorphosphorsäure oder zu deren Ester führt.

Es lag deshalb nahe zu untersuchen, ob auch Alkylsiloxane die entsprechende Reaktion geben würden, d.h. ob auch Alkylsiloxane in der Lage wären, die P-O-P-Bindung solvolytisch zu spalten.

Wir haben diese Umsetzung am Modell des Hexamethyldisiloxans nachgeprüft und die erwartete Reaktion auch wirklich in ausgezeichneter Weise bestätigt gefunden. Stöchiometrische Mengen der beiden Komponenten setzen sich bereits bei Raumtemperatur in exothermer Reaktion quantitativ um. Alleiniges Produkt ist in ausgezeichneten Ausbeuten der Dichlorphosphorsäuretrimethylsilylester:



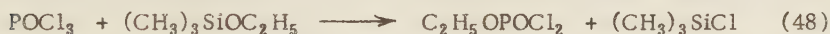
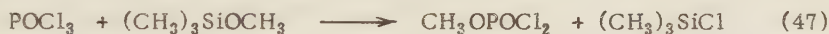
Die Durchführung der beschriebenen Umsetzung bedarf keiner schonenden Bedingungen oder anderer Vorkehrungen, wie das bei den erwähnten Reaktionen des $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ mit H_2O oder ROH der Fall war.

Das genannte Verfahren stellt damit die einfachste Methode zur Reindarstellung von $(\text{CH}_3)_3\text{SiOPOCl}_2$ dar.

d. Spaltung von Alkylalkoxysilanen mit Phosphoroxychlorid

Die vorstehenden Kapitel haben Spaltungsreaktionen der Alkylsiloxane mit Phosphoroxyhalogeniden beschrieben, bei denen die Si-O-Si-Bindungen unter Neubildung von Chlorphosphorsäureestern aufgebrochen werden. Um unsere Erfahrungen bei solchen Spaltungsreaktionen zu erweitern, haben wir demzufolge auch die Umsetzung von Alkylalkoxysilanen mit diesen Phosphoroxyhalogeniden untersucht und ein Aufbrechen der Si-O-C-Bindungen erwartet.

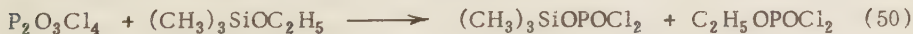
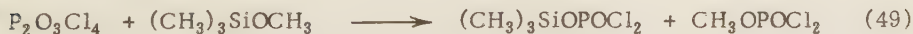
Zu diesem Zweck wurden die beiden homologen Alkylalkoxysilane Trimethylmethoxysilan und Trimethyläthoxysilan mit stöchiometrischen Mengen Phosphoroxychlorid zur Umsetzung gebracht. Die Reaktionspartner gehen eine spontane exotherme Reaktion ein, die nach kurzer Zeit zu Ende ist. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemischs durch fraktionierte Destillation bei Normaldruck und im Vakuum lieferte als Produkte Trimethylchlorsilan und Dichlorphosphorsäurealkylester nach den beiden folgenden Gleichungen:



Es war damit erwiesen, dass auch die Si-O-C-Bindung von POCl_3 unter Bildung von Alkylestern der Dichlorphosphorsäure gespalten wird. Einzelheiten der Durchführung, Analysenwerte und Ausbeuten geben die Tabellen 4, 5 und 43.

e. Spaltung von Alkylalkoxysilanen mit Pyrophosphorylchlorid

Bei der Umsetzung von Alkylalkoxysilanen mit dem noch reaktiveren $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ erwarteten wir ebenfalls eine spontane Reaktion, die auf direktem Wege zu Silyl- und Alkylestern der HOPOCl_2 führen sollte. Beispielsweise sollten die Umsetzungen von Trimethylmethoxy- und -äthoxysilan nach den folgenden Gleichungen verlaufen:



Wir haben gefunden, dass die beiden Reaktionspartner jeweils auch wie erwartet sehr heftig miteinander reagieren und dass ein Teil der im Experiment beobachteten Reaktionsabläufe auch wirklich nach dem obigen Schema verläuft. Mit Sicherheit aber sind gleichzeitig eine ganze Reihe anderer Spaltungsreaktionen an der Umsetzung beteiligt, die in der Hauptsache eine Spaltung der P-Cl-Bindungen einschliessen. Dadurch wird eine Isolierung reiner Produkte aus dem Reaktionsgemisch sehr erschwert. Es ist lediglich gelungen, die wirklich erwarteten Substanzen in geringen Mengen qualitativ einwandfrei nachzuweisen. Über

Ausbeuten lassen sich jedoch keine definierten Angaben machen. Die beschriebenen Umsetzungen eignen sich demnach nicht zur präparativen Darstellung von Estern der Dichlorphosphorsäure. Sie besitzen lediglich theoretisches Interesse. (Versuche 70 u. 71)

Von Bedeutung bei den letzten Reaktionen war letztlich jedoch die Beobachtung, dass nie Alkylchloride entstanden waren. Damit ist aber bewiesen, dass die Si-O-C-Bindungen von Phosphoroxahalogeniden lediglich zwischen Silicium und Sauerstoff, nicht aber zwischen Sauerstoff und Kohlenstoff aufgebrochen werden.

f. Spaltungsversuche von Dialkyläther mit Phosphoroxahalogeniden

Um die letzte Behauptung noch besser zu untermauern, versuchten wir zum Schluss auch noch reine Dialkyläther mit POCl_3 und $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ zu spalten, in denen nur Kohlenstoff-Sauerstoffbindungen vorhanden sind. In der Tat zeigte sich, dass solche reinen Dialkyläther von den beiden Agenzien unter vergleichbaren Bedingungen auch bei langen Reaktionszeiten nicht angegriffen werden. In jedem Fall wurden die Ausgangsstoffe unverändert in reiner Form zurückerhalten. Einzelheiten gibt der Versuchsteil (Versuch 72 u. 73).

g. Zur Stabilität der Bindungen in Alkylsiloxanen und Alkylalkoxysilanen gegenüber Phosphoroxychloriden

Die aus den letzten Versuchen abzuleitenden Tatsachen, die im einzelnen bereits an der jeweiligen Stelle kurz angedeutet wurden, seien im folgenden zusammengefasst:

Unsere Experimente haben bewiesen, dass sich Si-O-Si-Bindungen durch die Phosphorylierungsmittel POCl_3 und $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ leicht aufspalten lassen und dass die C-O-C-Bindungen sich im Gegensatz dazu jedoch selbst durch $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ nicht aufbrechen lassen. Bei der Si-O-C-Brücke schliesslich wird mit den obigen Reagenzien ebenfalls nur die Si-O-Bindung, nicht aber die C-O-Bindung gespalten.

Bei geeigneter Substitution am C_1 -Atom in Alkylalkoxysilanen kehren sich die Verhältnisse allerdings um, wie die Untersuchungen von W. GERRARD u. Mitarb. klar bewiesen haben⁸³ (vgl. Gl. 40).

Grund für dieses unterschiedliche Verhalten von C-O und Si-O ist einmal die grössere Polarität der letzteren Bindung, zum anderen die grössere Bereitschaft des Si-Atoms zur bimolekularen nucleophilen Substitution. Diese letztere Eigenschaft schliesslich leitet sich ab von dem, im Vergleich zum C-Atom, grösseren Atomradius, von der geringeren Elektronegativität und vom unterschiedlichen elektronischen Bau des Si-Atoms. Diese Tatsachen erleichtern die Ausbildung eines negativ geladenen pentakovalenten Zwischenzustands, dessen Aktivierungsenergie den Ablauf von $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktionen im wesentlichen bestimmt.

Tabelle 5 Analysenwerte der Bestimmung von Alkyldichlorophosphaten

	Einwaage (mg)	Auslauf (ml n/10 AgNO ₃)	Auswaage (mg Mg ₂ P ₂ O ₇)	% Cl		% P	
				gef.	ber.	gef.	ber.
CH ₃ OPOCl ₂	139,0	18,17	-	46,3	47,6	-	-
"	223,6	-	167,2	-	-	20,8	20,8
"	112,1	14,57	-	46,1	47,6	-	-
C ₂ H ₅ OPOCl ₂	105,3	12,82	-	43,2	43,5	-	-
"	301,4	-	208,5	-	-	19,2	19,0

i. Eigenschaften des Trimethylsilyldichlorophosphats

Der Dichlorphosphorsäuretrimethylsilylester stellt eine farblose, klare und leicht bewegliche Flüssigkeit dar, die an feuchter Luft stark raucht, in geschlossenen Gefäßen aber ohne weiteres einige Zeit ohne Veränderung haltbar ist. Wir haben folgende physikalischen Konstanten bestimmt:

Schmelzpunkt: -22,5°C. Siedepunkt: Kp₁₀ 63-64°C. Brechungsindex: $n_D^{20} = 1,4290$. Dichte: $d_4^{25} = 1,2105$.

Die Verbindung ist in fast allen trockenen organischen Lösungsmitteln gut löslich, in wässrigen und protonenaktiven Lösungsmitteln tritt Zersetzung ein.

Bei der Einwirkung von Wasser auf (CH₃)₃SiOPOCl₂ entsteht in exothermer Reaktion Hexamethyldisiloxan, Salzsäure und Phosphorsäure. Dieser Hydrolysevorgang, der in folgender Gleichung formuliert werden kann, stellt eine einfache Möglichkeit zur analytischen Bestimmung des Esters dar:



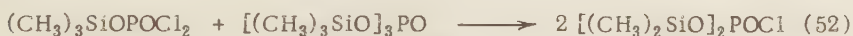
Die entstehende Salzsäure kann argentometrisch titriert werden und die gebildete Phosphorsäure ist als Magnesiumammoniumphosphat fällbar. Daneben sind beide Säuren natürlich auch einer acidimetrischen Titration zugänglich, bei der lediglich die Wahl des jeweiligen Indikators gewisse Schwierigkeiten bereitet. Diese Schwierigkeiten lassen sich am bequemsten durch potentiometrische Titration umgehen. Die nach diesem Verfahren gefundenen Werte stimmten mit den nach den klassischen Verfahren erhaltenen gut überein. Die folgende Tabelle 6 zeigt eine ganze Reihe von Analyseergebnissen verschiedener Substanzen, welche jeweils nach den verschiedenen beschriebenen Methoden dargestellt worden waren.

Tabelle 6 Analysenwerte des Trimethylsilyldichlorophosphats.
(SÄG = Säureäquivalentgewicht der jeweiligen Stufe
der Neutralisation von H_3PO_4)

Darstell- verfahren	Einwaage (mg)	Auslauf n/10 AgNO_3 (ml)	Auslauf n/10 NaOH (ml)	Auswaage $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (mg)	% Cl	% P	SÄG ₁	SÄG ₂
b	160,0	-	23,18	-	-	-	69,1	51,0
b	141,2	-	-	74,6	-	14,7	-	-
b	171,8	-	-	92,7	-	15,0	-	-
b	126,4	11,99	-	-	33,6	-	-	-
b	80,5	7,78	-	-	34,3	-	-	-
b	102,5	9,87	-	-	34,1	-	-	-
c	81,6	7,71	-	-	33,5	-	-	-
a	247,5	23,73	-	-	34,0	-	-	-
d	69,0	6,61	-	-	34,0	-	-	-
Für $(\text{CH}_3)_3\text{SiOPOCl}_2$ berechnete Werte:				-	34,3	14,9	69,0	51,5

k. Zur Stabilität eines Chlorphosphorsäure-bis-trimethylsilylesters

Es konnte gezeigt werden, dass der Silylester der Dichlorphosphorsäure beachtliche Stabilität besitzt und leicht erhalten werden kann. Demgegenüber hatten wir bei allen unseren Versuchen zur Darstellung eines analogen Esters der Chlorphosphorsäure keinen Erfolg. Die Methoden waren im allgemeinen die gleichen wie bei der Darstellung des Esters der HOPOCl_2 . Sie brauchen deshalb nicht nochmals angeführt zu werden. Es sei lediglich erwähnt, dass auch ein Komproportionsversuch nach der Gleichung:



nicht erfolgreich war. Wir haben daraus, wie mehrfach erwähnt, geschlossen, dass ein solcher Chlorphosphorsäureester unter den obigen Bedingungen nicht stabil ist und wohl nach der Gl. 43 auf S. 24 rasch zerfällt. Auf das analoge Verhalten des Chlorvanadinsäuresilylesters sei nochmals verwiesen (vgl. S.82).

Zum Schluss sei auf eine in jüngster Zeit veröffentlichte Arbeit von M. BECKE-GOEHRING¹⁰⁷ verwiesen, die die Chemie von Amidophosphorsäure-silyleestern zum Inhalt hat. Einige darin enthaltene Angaben über Halogenphosphorsäure-derivate stimmen mit den von uns schon früher veröffentlichten Ergebnissen gut überein^{80,81}.

Die Ergebnisse der Arbeiten anderer Autoren sowie unsere eigenen Untersuchungen auf dem Gebiet der Alkylsilylester von Phosphorsäuren haben gezeigt, dass die letzten Jahre einen vielseitigen Aufschwung auf diesem Zweig der Chemie gebracht haben, dessen Ende auf Grund der noch vielen übrigen Variationsmöglichkeiten nicht abzusehen ist. Wir haben versucht durch eigene Untersuchungen über die Derivate der Chlorphosphorsäuren das Gebiet in dieser Richtung zu bereichern, da gerade darüber eigenartigerweise keine Versuche vorgelegen hatten. Der Vergleich dieser Ergebnisse mit den Resultaten unserer Experimente bei anderen Elementen hat uns dabei am meisten für unsere Versuche belohnt. Letztlich aber sind vor allem die Versuche bei den homologen Arsenverbindungen deshalb erfolgreich gewesen, weil die Erfahrungen beim Element Phosphor hierbei ausserordentlich nützlich waren.

VI. Alkylsilanolester der Arsensäuren

Das Element Arsen bildet in seiner maximalen Oxydationsstufe +5 eine monomere Sauerstoffsäure, die Arsensäure H_3AsO_4 . Aus dieser entstehen durch Kondensation unter Wasseraustritt die polymeren Arsensäuren, denen die Zusammensetzung $H_4As_2O_7$ oder letztlich $(HAsO_3)_x$ zukommt. Die freien Säuren sind meist nur in wässriger Lösung stabil, ihre Ester und Salze jedoch sind in Substanz isolierbar und zeigen beachtliche Stabilität.

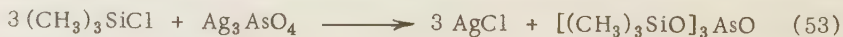
Während die Alkylester der Arsensäure altbekannte Verbindungen sind ⁸⁴, liegen bis heute keine Literaturangaben über Alkylsilylester der gleichen Säure vor. Wir haben deshalb versucht, solche Ester erstmals nach verschiedenen Methoden darzustellen und ihre Eigenschaften zu untersuchen. Dabei machten wir uns, wie erwähnt, unsere Erfahrungen über die Chemie der analogen Phosphorsäureester mit Erfolg zunutze.

1. Darstellung von Trimethylsilylorthoarsenat ⁷⁹

Wir haben zur Darstellung des tris-Trimethylsilylarsenats zwei verschiedene Methoden benützt, von denen die erste brauchbare Mengen, die letztere aber nur Spuren der Verbindung liefert.

a. Silberorthoarsenat und Trimethylchlorsilan

Wasserfreies Silberorthoarsenat reagiert in inerten trockenen organischen Lösungsmitteln schon bei Zimmertemperatur mit Trimethylchlorsilan nach der Gleichung:



Unter Aufhellung des anfänglich schokoladenbraunen Bodenkörpers bilden sich farblose Lösungen von Trimethylsilylorthoarsenat, aus denen der Ester durch

fraktionierte Destillation abtrennbar ist. Nicht umgesetztes Ag_3AsO_4 und gebildetes AgCl müssen vorher durch Filtration unter Feuchtigkeitsausschluss abgetrennt werden. Die Reaktion verläuft nicht quantitativ. Die Reinausbeuten liegen nur bei etwa 15-30% der theoretischen Menge. Bei der Destillation hinterbleiben zähe, wachsartige Massen, auf deren Zusammensetzung später eingegangen wird (S. 35). Auf Kosten dieses Rückstands gehen die geringen Ausbeuten des erwarteten Produktes. Einzelheiten der Darstellung gibt Tabelle 32 (Versuche 4-6).

b. Arsenpentoxyd und Hexamethyldisiloxan

Trockenes, käufliches Arsenpentoxyd löst sich in einem Überschuss von wasserfreiem Hexamethyldisiloxan nach sehr langen Reaktionszeiten teilweise auf. Wenn diese Umsetzung bei 100°C unter Rückfluss ausgeführt wird, so sind aus den entstehenden farblosen Lösungen (nach Abtrennung des nicht umgesetzten Arsenpentoxyds) geringe Mengen von tris-Trimethylsilylarsenat erhältlich. Sie entstehen nach der Gleichung



Als Nebenprodukte werden zähe, wachsartige Polymere erhalten, deren Zusammensetzung in weiten Grenzen den bei den Destillationsrückständen auf S. 35 gefundenen Verhältnissen entspricht. Wir kommen später auf die Entstehung dieser Produkte zurück. (S. 123).

Die Umsetzung von As_2O_5 mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$ hat zur Darstellung von Silylarsenat keine präparative Bedeutung und besitzt lediglich theoretisches Interesse. Es darf darauf hingewiesen werden, dass die analoge Reaktion des P_2O_5 hohe Ausbeuten der homologen Phosphorverbindung liefert (S. 19). Beim Übergang von Phosphorpentoxyd zum Arsenpentoxyd nimmt also auch in bezug auf die besprochene Solvolysereaktion die Reaktivität des Säureanhydrids stark ab. Das gleiche ist bekanntlich bei der Hydrolyse, Alkoholyse u.ä. der Fall.

Experimentelle Einzelheiten gibt Tabelle 33 (Versuche 18-19).

2. Eigenschaften von Trimethylsilylorthoarsenat

a. Physikalische Eigenschaften

Der nach zwei Verfahren gewonnene Silylester stellt eine farblose, an feuchter Luft ganz schwach rauchende Flüssigkeit von aromatischem Geruch dar, die sich bei Raumtemperatur langsam zersetzt. Die thermische Stabilität ist demnach geringer als bei der analogen Phosphorverbindung. Im Vakuum bei 125°C erfolgt rasche Zersetzung unter Kondensation (s. u.).

Der Ester kristallisiert zu fächerförmig wachsenden Kristallen vom Schmelzpunkt $-1,5^\circ\text{C}$. Bei Normaldruck ist Trimethylsilylorthoarsenat nicht ohne Zersetzung

destillierbar. Die Destillation gelingt nur im Vakuum bei Drucken unter 10 mm Hg; $K_{P1,2}$ 76-77°C.

Der Brechungsindex des reinen Esters liegt bei $n_D^{20} = 1,4249$.

Die Verbindung löst sich in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, wie etwa Methylenchlorid, Diäthyläther, Benzol, Tetrahydrofuran und anderen. In Alkoholen und wässrigen Lösungsmitteln tritt Solvolyse ein.

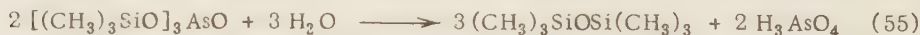
Zur Bestimmung der Molekülgrösse des Esters haben wir kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol vorgenommen. Die gefundenen Werte (Tabelle 7) stimmen gut mit dem für die monomere Form postulierten Wert von 358 überein, wenn man die für solche Bestimmungen üblichen Fehlergrenzen einkalkuliert. Diese Tatsache war in Hinsicht auf das Verhalten der analogen P-Verbindung durchaus zu erwarten.

Tabelle 7 Molekulargewichtsbestimmungen von Trimethylsilylorthoarsenat

Einwaage (g)	Benzol (g)	T (°C)	Molekulargewicht
0,2815	21,975	0,1715	382
0,5812	21,975	0,3675	367
0,8021	21,975	0,5125	363
Theoretischer Wert für $[(CH_3)_3SiO]_3AsO$			358

b. Chemische Eigenschaften

Trimethylsilylorthoarsenat hydrolysiert in Wasser in exothermer Reaktion rasch zu Arsensäurelösungen und Hexamethyldisiloxan:



Desgleichen solvolysieren Alkohole den Ester augenblicklich zu Trimethylalkoxy-silanen und Arsensäure:



In untergeordnetem Masse und vermutlich auf Grund von Folgereaktionen entstehen gleichzeitig Alkylarsenate und Hexamethyldisiloxan. Diese verwickelte Umsetzung wurde nicht näher untersucht.

tris-Trimethylsilylarsenat zerfällt bei Zimmertemperatur innerhalb weniger Tage unter Abscheidung von farblosen hygroskopischen Kristallen und Freisetzen von Hexamethyldisiloxan. (vgl. S. 37). Beim Erhitzen im Vakuum dagegen entstehen hochpolymere Kondensationsprodukte, über die ebenfalls weiter unten berichtet wird.

Die in Gleichung 55 formulierte Hydrolyse des Esters ermöglicht eine einfache analytische Bestimmung des Gehalts an Arsen und Silicium nach verschiedenen Methoden. Die gebildete Arsensäure ist leicht gravimetrisch als Magnesiumammoniumarsenat fällbar ⁸⁵, dessen Auswaage als Magnesiumpyroarsenat gute Werte liefert. Freie Arsensäure lässt sich daneben auch nach altbekannten Methoden ⁸⁵ leicht jodometrisch bestimmen. Die so erhaltenen Werte stimmen mit den gravimetrisch erhaltenen gut überein.

Grössere Schwierigkeiten macht die Bestimmung des Siliciumgehalts. Wir haben dazu ein Verfahren ausgearbeitet, das recht brauchbare Daten liefert. Es hat nur den Nachteil, auf verhältnismässig grosse Mengen Substanz angewiesen zu sein: Das bei der Hydrolyse entstehende Hexamethyldisiloxan lässt sich in einem gradu-ierten Mikroscheidetrichter auf einfache Weise volumetrisch bestimmen, wenn Substanzmengen über 3g eingesetzt werden. Bei diesem Verfahren hat man gleichzeitig die Gewähr, dass sämtliches in der Verbindung enthaltene Silicium auch wirklich in Form von Trimethylsilylgruppen gebunden enthalten ist.

Tabelle 8 Analysenwerte des tris-Trimethylsilylarsenats

Einwaage (mg)	Auslauf KI ₃ (ml)	Auswaage Mg ₂ As ₂ O ₇ (mg)	Hexamethyl- disiloxan (ml)	% As	% Si
166,8	8,80	-	-	19,80	-
89,3	4,97	-	-	20,85	-
113,7	-	48,3	-	20,50	-
101,6	-	43,1	-	20,47	-
3605,8	-	-	3,2	-	23,45
Theoretische Werte für [(CH ₃) ₃ SiO] ₃ AsO				20,93	23,54

3. Zerfallsprodukte des Trimethylsilylorthoarsenats

a. Die Kondensation des Trimethylsilylorthoarsenats bei der Zersetzungsdestillation

Ein Teil des reinen Orthoesters der Arsensäure kondensiert sich bei der Destillation zu wachsartigen, hygroskopischen Massen. Wir erklären uns diese Kondensation, die bei Badtemperaturen über 125°C besonders rasch verläuft, durch die Abspaltung von Hexamethyldisiloxan, welches als alleiniges flüchtiges Zerfallsprodukt gefasst werden kann, nach folgendem Schema:

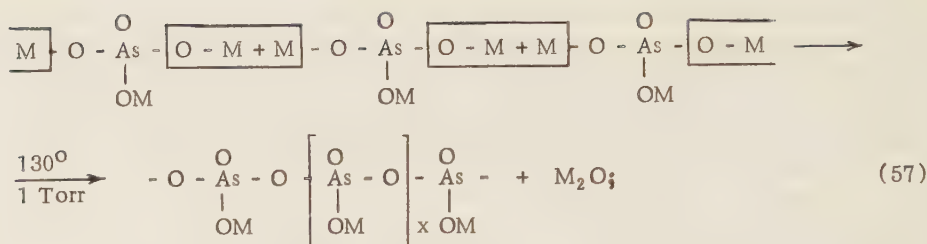


Abb. 2 Kondensation von $[(CH_3)_3SiO]_3AsO$ ($M = (CH_3)_3Si$)

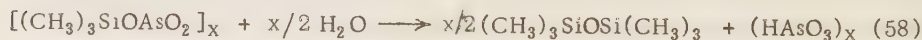
Die Höhe der Zersetzungstemperatur und die Zersetzungsdauer bestimmen den Grad der Kondensation. Das Polymere bläht sich bei $\sim 180^\circ C$ zu einer zucker-schaumartigen Masse auf, deren Zusammensetzung recht gut den Werten für ein Trimethylsilylmetaarsenat entspricht (vgl. Tabelle 9).

Tabelle 9 Zersetzungsdestillation des $[(CH_3)_3SiO]_3AsO$
(Darstellung von Trimethylsilylmetaarsenat)

Zersetz. temp. (°C)	Zers. dauer (Std.)	Einwaage (mg)	Auslauf ml n/10 I ₂	% As
130	1	37,3	3,40	34,20
130	2	80,4	7,77	36,20
130	2	89,6	8,66	36,20
180	3	74,8	7,33	36,65
180	3,5	58,9	5,80	37,10
Theoretischer Wert für $[(CH_3)_3SiOAsO_2]_x$				38,22

Das Kondensat der Destillation in den Kühlfallen der Pumpe wurde durch Siede-punktsbestimmung als Hexamethyldisiloxan identifiziert ($K_{P720} = 99^\circ C$).

Das farblose polymere Trimethylsilylmetaarsenat ist stark hygroskopisch und wird von Wasser sofort zu Hexamethyldisiloxan und Arsensäurelösungen hydro-lysiert:



Die entstehende Arsensäure kann nach Reduktion zu Arsenit-Lösung mit Jodlösung quantitativ bestimmt werden. Eine Siloxanbestimmung war wegen der Schwierig-keiten der Abtrennung der Schichten in diesem Fall nicht möglich. Reste unlös-licher Zersetzungsprodukte verhinderten ein sauberes und genaues analytisches Arbeiten.

Der polymere Arsensäureester ist erwartungsgemäss in inerten organischen Lösungsmitteln wie Diäthyläther, Benzol, Tetrahydrofuran oder Methylenchlorid unlöslich. Mit Alkoholen und wässrigen Lösungsmitteln tritt Solvolyse ein (s.o.). In die Flamme gebracht, verpufft die Substanz unter Ausstossen weisser Flocken und weissen Rauches.

b. Die Polymerprodukte aus Arsenpentoxyd und Hexamethyldisiloxan

Wir haben bereits erwähnt, dass bei der langsamen Reaktion von Siloxan mit As_2O_5 neben geringen Mengen des Silylorthoarsenats hauptsächlich polymere Silylarsenate erhalten werden. Die Zusammensetzung dieser Substanzen schwankt stark mit der Temperatur, bei der sie gewonnen wurden. Wenn man jedoch auch diese Produkte einer mehrstündigen Zersetzung am Vakuum bei $130-180^\circ\text{C}$ aussetzt, so nehmen sie ähnliche Eigenschaften an, wie die vorstehenden Polymeren. Ihr Arsengehalt liegt aber wesentlich höher, nämlich bei 43,7% As, als der für reines Trimethylsilylmetaarsenat berechnete (38,22% As). Wir führen das auf eine weitergehende räumliche Vernetzung der Produkte zurück, was durch ihre Entstehung aus (ebenfalls räumlich vernetztem) As_2O_5 leicht erklärlich ist.

c. Kondensation des Trimethylsilylorthoarsenats bei Zimmertemperatur

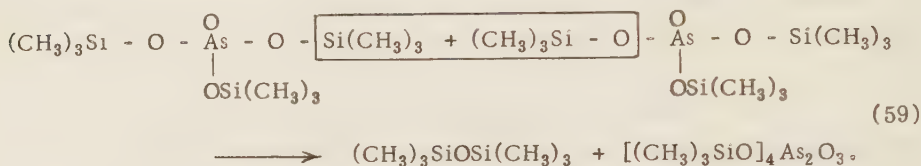
Trimethylsilylorthoarsenat scheidet bei mehrtägigem Stehen bei Zimmertemperatur allmählich farblose, klare und hygroskopische Kristalle aus, die in der überstehenden Lösung von nicht zersetztem Ester und gleichzeitig gebildetem Hexamethyldisiloxan unlöslich sind.

Wir haben nach zweiwöchigem Stehen das gebildete Siloxan im Vakuum abgezogen und die zurückbleibenden verklebten Kristalle, die offensichtlich noch mit Silylorthoarsenat verunreinigt waren, untersucht. Der Arsengehalt der Kristalle, die ein Schmelzintervall von $64-69^\circ\text{C}$ zeigten, stimmt in guter Näherung mit dem für ein Silyldiarsenat berechneten Wert überein (Tabelle 10). Daneben haben wir bei der Hydrolyse einwandfrei die Bildung von Hexamethyldisiloxan festgestellt ($Kp_{720} = 98,5^\circ\text{C}$). Eine weitere Reinigung des Produkts ist bisher nicht gelungen. Eine Destillation führte auch im Vakuum unter 1 Torr zur Zersetzung, die Rekristallisationsversuche waren erfolglos.

Tabelle 10 Analyse des Kondensationsprodukts bei Zimmertemperatur

	Einwaage (mg)	Auslauf (ml n / 10 J ₂)	% As
Substanz	81,2	5,5	25,34
$[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_4\text{As}_2\text{O}_3$	-	-	27,68

Wir erklären die Bildung des vermuteten tetrakis-Trimethylsilyldiarsenats $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_4\text{As}_2\text{O}_3$ ebenfalls durch intermolekulare Kondensation des tris-Trimethylsilylarsenats unter Siloxanabspaltung nach dem Schema:



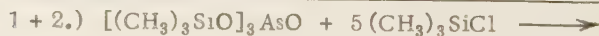
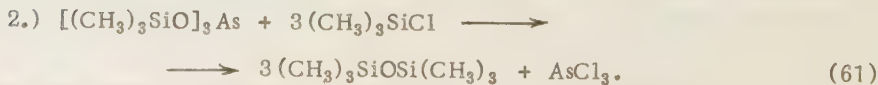
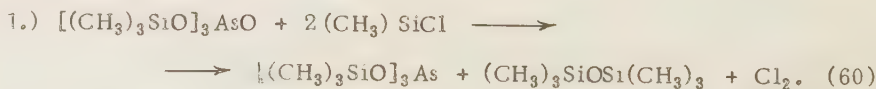
Bei den schonenden Bedingungen (ca. 20°C) bleibt die Kondensation auf dieser ersten Stufe stehen, während sie bei höheren Temperaturen offensichtlich sofort weitergeht unter Bildung der Hochpolymeren (s.o.). Diese Polykondensation ist auch bei der analogen Phosphorverbindung bekannt ⁶³. Eine Dimerisation wie die zuletzt beschriebene wurde dort jedoch nicht beobachtet.

4. Zur Stabilität von Chlorarsensäuresilylestern

Nachdem wir uns eingehend mit den Silylestern der Chlorphosphorsäuren beschäftigt hatten, lag es nahe, ähnliche Versuche beim Element Arsen anzustellen. Die theoretische Überlegung und einige Randbeobachtungen bei den Experimenten mit Silylarsenaten sind nicht geeignet, dieser Chemie von Chlorarsensäuresilylestern eine grosse Anziehungskraft zu geben:

Während POCl_3 eine thermisch sehr stabile Verbindung darstellt, ist ein analoges AsOCl_3 bisher nicht bekannt geworden. Die Oxydationskraft des As^{V} ist gegenüber Chlor-liganden bereits zu gross, so dass letztere sofort zu elementarem Chlor oxydiert werden. Da die Alkylsilyl ester von Chlorarsensäuren aber lediglich als Alkylsiloxyderivate dieses hypothetischen AsOCl_3 aufgefasst werden können, ist auch für sie keine Stabilität zu erwarten.

Eine Bestätigung dieser Annahme erhielten wir bei der Umsetzung von Trimethylsilylorthoarsenat mit Trimethylchlorsilan, die immer dann auftrat, wenn bei der Reaktion von Ag_3AsO_4 mit letzterem das Chlorsilan zeitweilig im Überschuss vorlag. Wir beobachteten eine langsame Entwicklung von elementarem Chlor unter gleichzeitiger Reduktion zu Trimethylsilylorthoarsenit und Umesterung zu Arsentrichlorid:



Das intermediär entstehende Trimethylsilylorthoarsenit kann nicht isoliert werden. Wir haben es lediglich als Zwischenprodukt angenommen, um die Bildung des AsCl_3 einfach deuten zu können. Die obige Reaktion wurde nicht quantitativ verfolgt, sondern nur in ihrem qualitativen Verlauf sichergestellt. Sie zeigt nochmals deutlich, dass die Verbindungen, in denen fünfwertiges Arsen und negatives Chlor vorhanden sind, unter den geschilderten Normalbedingungen nicht stabil sind. Eine Untersuchung von Methoden zur Darstellung von Chlorarsensäureestern schien uns deshalb nicht am Platze.

Über Alkylsiloxyderivate des Antimons wird erst bei den Elementen des "Übergangsgebiets" auf S. 105 berichtet.

VII. Alkylsilylderivate des Sauerstoffs

Das erste Element der sechsten Hauptgruppe des Periodensystems, der Sauerstoff, ist nicht in der Lage, in der Oxydationsstufe +6 aufzutreten. Er unterscheidet sich damit ganz wesentlich von den folgenden Elementen Schwefel und Selen, bei denen diese Oxydationsstufe sogar die stabilste ist. Sauerstoff ist naturgemäss auch nicht in der Lage "Sauerstoffsäuren" zu bilden, von denen sich dann irgendwelche Silylester ableiten liessen.

Das Element Sauerstoff bildet davon abgesehen eine unübersehbare Menge von Alkylsilylverbindungen, die sich vom Wasser oder dem Wasserstoffperoxyd (H_2O und H_2O_2) ableiten lassen, die sog. Alkylsiloxane und Alkylsilylperoxyde. Auch die Alkylalkoxysilane sind als gemischte Alkyl-Alkylsilyl-Derivate des Wassers aufzufassen. Diese Verbindungsklassen, die technisch eine bedeutende Rolle spielen, sind Gegenstand vieler Standardwerke der Silikonchemie. Ihre Beschreibung erübrigt sich deshalb im Rahmen der vorliegenden Arbeit.

VIII. Alkylsilylester der Schwefelsäure und ihrer Derivate

1. Alkylsilylester der Schwefelsäure

a. Trimethylsilylsulfat

Während Alkylester der Schwefelsäure schon seit weit über hundert Jahren bekannt sind und zu mannigfaltigen Reaktionen Verwendung finden, wurden Alkylsilylester der Schwefelsäure erst am Ende des zweiten Weltkrieges erstmals beschrieben; Die ersten Angaben über ein bis-Trimethylsilylsulfat finden sich in einer kurzen Arbeit von W.I. PATNODE⁸⁶. Der Autor beobachtete bei der Umsetzung von Trimethylchlorsilan mit freier Schwefelsäure eine lebhaftete Chlorwasserstoffentwicklung und isolierte als Reaktionsprodukt farblose, hygroskopische Kristalle der Zusammensetzung $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_2\text{SO}_2$:



Bald darauf gelang es L.H. SOMMER⁸⁷, das gleiche Produkt aus Hexamethyldisiloxan und rauchender Schwefelsäure darzustellen:



Eine dritte Möglichkeit zur Synthese des Schwefelsäureesters des Trimethylsilanols fand H.H. ANDERSON⁸⁸ in der Reaktion von Silbersulfat mit Trimethylchlorsilan in inerten organischen Lösungsmitteln:



Alle drei genannten Verfahren lieferten die Silylester in guten Ausbeuten. Sie wurden jedoch nur für einwertige Silanole, nämlich Trimethylsilanol und Triäthylsilanol angewendet.

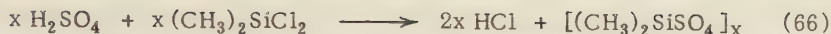
b. Alkylsilylsulfate aus Silikonen und Schwefelsäure

Am Ende der vierziger Jahre gewannen die Reaktionsprodukte aus Silikonen und Schwefelsäure, die in ihrer Zusammensetzung wenig untersucht waren, rasch an technischer Bedeutung.⁴⁹ Das Verfahren der sog. "Katalytischen Äquilibrierung" machte sich die Bildung solcher Alkylsilylsulfatgemische zur Modifizierung der Eigenschaften von verschiedensten Silikonprodukten zunutze. Diese technischen Anwendungsmöglichkeiten förderten naturgemäss auch die Untersuchungen über die Natur und die Eigenschaften von Alkylsilylsulfaten in starkem Masse. Es erschien eine Fülle von Arbeiten, die mit allen möglichen Methoden die Zusammensetzung der Äquilibrierungsgemische untersuchten^{89, 90}. Eine kurze Zusammenfassung darüber wurde bereits früher gegeben⁹¹. Die dort angegebenen Literaturbeispiele zeigen die Bedeutung der beschriebenen Verbindungen.

c. Schwefelsäureester mehrwertiger Alkylsilanole

Es wurde bereits darauf hingewiesen, dass bis jetzt noch keine Schwefelsäure-Silylester mehrwertiger Silanole dargestellt worden waren. Lediglich H.H. ANDERSON⁹² hatte versucht, ein Dimethylsilylsulfat aus Dimethylpolysiloxan und Schwefelsäure zu synthetisieren. Dieses Verfahren führte aber nicht zum Erfolg.

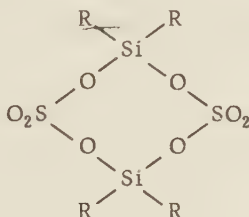
In eigenen Arbeiten^{93, 94}, haben wir deshalb als erstes versucht, solche bisher unbekannten Alkylsilylsulfate mehrwertiger Silanole darzustellen. Zu diesem Zweck wurden die beim Trimethylsilanol schon früher mit Erfolg angewendeten Verfahren (s. o.) übernommen und auf diese Weise erstmals einige neue Schwefelsäureester synthetisiert: Wasserfreie Schwefelsäure entwickelt auf Zusatz von stöchiometrischen Mengen Dimethyldichlorsilan die entsprechende Menge Chlorwasserstoff und bildet in quantitativen Ausbeuten die farblosen Kristalle des Dimethylsilylsulfats:



Das gleiche Produkt kann in ebenfalls quantitativen Ausbeuten durch die Reaktion von äquimolaren Mengen Dimethylpolysiloxan mit Schwefeltrioxyd erhalten werden:



Dimethylsilylsulfat wird nach beiden Verfahren in Form hygroskopischer Kristalle vom Schmelzintervall 103-120°C erhalten. Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol haben für das Produkt eine dimere Form ergeben, der demnach eine Ringstruktur folgender Art zukommt:

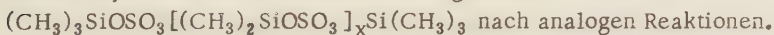


Es sei an dieser Stelle nochmals erwähnt, dass dieser Befund mit den Verhältnissen bei den analogen Dialkylgermaniumsulfaten übereinstimmt^{88, 92, 95}. Einzelheiten über Darstellungsverfahren, über Reaktionsmechanismen und über physikalische und chemische Eigenschaften finden sich in der Diplomarbeit⁹¹.

Wir haben uns anschliessend die beim Dimethylsilylsulfat gemachten Erfahrungen auch bei der Darstellung von Schwefelsäureestern des Methylsilantriols und von Mischsulfaten des Trimethylsilanol und Dimethylsilandiols zunutze gemacht. Es gelang die Darstellung des polymeren Methylsilylsulfats nach der Gleichung:



und die Synthese von Gemischen der allgemeinen Formel



Bezüglich von Einzelheiten der Darstellung und der Eigenschaften der Produkte sei wieder auf die vorangegangene Diplomarbeit⁹¹ verwiesen.

d. Sulfurierung von Alkylsiloxanen mit Halogensulfonsäuren

Bisher wurde über verschiedene Darstellungsmethoden für Alkylsilylsulfate berichtet, die von anderen Autoren durchgeführt worden waren, oder die wir im Rahmen unserer eigenen Diplomarbeit aufgefunden haben. Im folgenden sei über eine Methode referiert, die erst in jüngster Zeit, neue Wege zur Darstellung von Alkylsilylsulfaten eröffnet hat.

α. Sulfurierung von Hexamethyldisiloxan mit Chlorsulfonsäure

Die Sulfurierung von Alkylsiloxanen mit SO_3 , die in ausgezeichneten Ausbeuten zu Alkylsilylsulfaten führt, wirft die Frage auf, ob nicht auch Chlorsulfonsäure, die man ja als Reaktionsprodukt von SO_3 mit HCl definieren kann, zu analogen Sulfurierungen fähig ist. Das an SO_3 gebundene HCl müsste dabei wieder in Freiheit gesetzt werden.

Das Experiment hat die Annahme bestätigt, dass HO_3SCl in gleicher Weise mit Siloxanen reagiert wie freies SO_3 .

Äquimolare Mengen von Chlorsulfonsäure und Hexamethyldisiloxan reagieren bereits bei Raumtemperatur rasch miteinander unter Bildung grosser Mengen gasförmigen Chlorwasserstoffs nach der Gleichung:



Die fraktionierte Destillation des Reaktionsgemischs liefert das reine Trimethylsilylsulfat in Ausbeuten über 80% d.Th. Es war weiter zu beobachten, dass der entweichende Chlorwasserstoff beträchtliche Mengen des leicht flüchtigen Chlorosilans mitreisst, so dass es sich empfiehlt, einen Überschuss Siloxan in die Reaktion einzusetzen. Dadurch wird die Konkurrenzreaktion nach der Gleichung:



überkompensiert und die Ausbeuten steigen an.

Die nach vorstehender Gleichung gebildete Schwefelsäure bildet mit ungefähr gleichen Mengen Trimethylsilylsulfat einen nichtflüchtigen Rückstand, wahrscheinlich in Form des Trimethylsilylhydrogensulfats:



Analysenwerte der Produkte gibt nachfolgende Tabelle, experimentelle Einzelheiten der Versuchsteil (Versuch 49).

β. Sulfurierung von Dimethylpolysiloxan mit Chlorsulfonsäure

Die unerwünschte Spaltung des gebildeten Silylsulfats durch HCl ist stärker zurückgedrängt bei der analogen Umsetzung von Dimethylpolysiloxan mit äquivalenten Mengen Chlorsulfonsäure. Die Umsetzung, die fast quantitativ nach der Gleichung:



verläuft, ist kaum von der Bildung von Nebenprodukten, wie etwa Dimethyldichlorsilan und Schwefelsäure, begleitet. Sie verläuft bereits bei sehr milden Bedingungen ohne wesentliche Schwierigkeiten. Analysenwerte des Produkts, bei

dem auf eine sorgfältige Reinigung verzichtet wurde, gibt Tabelle 11. Über den Mechanismus der Reaktion wird auf S. 121 berichtet, über die experimentellen Einzelheiten auf S. 141 (Versuch 50)

Tabelle 11 Analysen und Schmelzpunkte der Methylsilylsulfate aus Chlorsulfonsäure und Methylsiloxanen

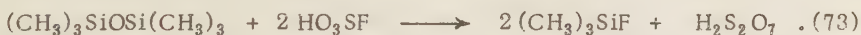
	Einwaage (mg)	Auslauf n / 10 NaOH (ml)	% SO ₄ gef.	% SO ₄ ber.	Fp. gef.	Fp. Lit.
$[(CH_3)_3SiO]_2SO_2$	152,6	12,4	39,05	39,63	50°	56°
$[(CH_3)_2SiOSO_3]_2$	83,6	11,3	64,91	62,30	100°	103-120°

Von einer Sulfurierung des Methylpolysiloxans $[(CH_3Si)_2O_3]_x$ mit Chlorsulfonsäure wurde abgesehen, da die hochpolymere, harzartige Struktur dieses Siloxans eine vollständige Reaktion mit Sicherheit unmöglich macht.

7. Versuch der Sulfurierung von Hexamethyldisiloxan mit Fluorsulfonsäure

Nach der erfolgreichen Darstellung von Alkylsilylsulfaten aus Siloxanen und Chlorsulfonsäure lag es nahe, eine analoge Reaktion auch mit Fluorsulfonsäure zu versuchen. Diese Umsetzungen zeigten am Beispiel des Hexamethyldisiloxans, dass sie einen ganz anderen Verlauf nehmen:

Äquimolare Mengen von $(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3$ und HO_3SF liefern auch bei langen Reaktionszeiten und höherer Temperatur keinen Fluorwasserstoff, sondern lediglich wechselnde Mengen Trimethylfluorsilan und grosse Mengen eines in seiner Zusammensetzung sehr komplexen Rückstands. Beim Einsatz einer mehrfachen Menge an Fluorsulfonsäure (Molverh. 1 : 4) lassen sich die Ausbeuten an Trimethylfluorsilan auf über 80% der Theorie steigern, berechnet auf einen Reaktionsverlauf nach der Gleichung:



Es lässt sich jedoch lediglich das gebildete Trimethylfluorsilan in reiner Form erhalten und bestimmen. Der Rückstand besteht abermals aus äusserst aggressiven Gemischen von Schwefelsäure, Schwefeltrioxyd, Fluorsulfonsäure und Alkylsilylsulfaten unbekannter Zusammensetzung. Wir hielten eine vollständige Analyse dieser Gemische für unnötig, sofern diese überhaupt möglich sein sollte. Es kann jedoch mit Sicherheit gesagt werden, dass die Reaktion nicht als eine Sulfurierung nach der Gleichung:



aufzufassen ist, sondern als eine Fluorierung des Siloxans nach Gl. 73. (Versuch 56)

Von einer Untersuchung einer analogen Reaktion mit Dimethylpolysiloxan wurde abgesehen, da die daraus resultierenden Stoffgemische naturgemäss noch unübersichtlicher zusammengesetzt sein mussten und eine Aufteilung derselben erst recht erschwert sein musste. Ein qualitativer Versuch zeigte jedenfalls, dass auch dabei als einziges flüchtiges Produkt Dimethyldifluorsilan entsteht. Die Natur der Nebenprodukte ist unbekannt. Eine Patentvorschrift über ähnliche Reaktionen sei der Vollständigkeit halber zitiert ⁹⁷.

e. Sulfurierung von Alkylsiloxanen mit Chlorsulfonsäurealkylsilylestern

Obige Versuche hatten demonstriert, dass sowohl SO_3 als auch HO_3SiCl in der Lage sind, Alkylsiloxane zu sulfurieren. Es schien nun von Interesse, ob auch die von uns erstmals gefundenen Alkylsilylester der Chlorsulfonsäure (S. 45) zu ähnlichen Reaktionen befähigt sind. Zu diesem Zweck wurde Hexamethyldisiloxan mit dem Trimethylsilylester der Chlorsulfonsäure in äquimolaren Mengen zur Reaktion gebracht. Die Experimente bestätigten in ausgezeichneter Weise den erwarteten Reaktionsverlauf nach der Gleichung:



Die Produkte, die beide in über 90proz. Ausbeute isoliert werden, zeigten, dass auch Alkylsilylester der Chlorsulfonsäure Alkylsiloxane zu Alkylsilylsulfaten sulfurieren können, wobei ein Mol Alkylchlorsilan in Freiheit gesetzt wird. Die Reaktion, welche schon bei milden Bedingungen quantitativ verläuft, liefert Produkte, die in ihren Eigenschaften mit den nach anderen Verfahren erhaltenen gut übereinstimmen (Versuch 52).

Nachdem es auf diese Weise gelungen war, auch von mehrwertigen Silanolen definierte Schwefelsäureester herzustellen, haben wir uns den Alkylsilylestern der Derivate der Schwefelsäure zugewendet, über die im folgenden berichtet wird.

2. Alkylsilylester der Halogensulfonsäuren

Wird in der Schwefelsäure eine OH-Gruppe durch Halogen ersetzt, so entstehen die Halogensulfonsäuren. Von diesen einbasigen Säuren leiten sich viele Salze, aber auch Ester mit verschiedenen Alkoholen ab. Solche Salze und Ester sind indes nur von der Fluorsulfonsäure und Chlorsulfonsäure existent. Derivate einer Brom- oder Jodsulfonsäure sind, wie die entsprechenden freien Halogensulfonsäuren selbst, bei Normalbedingungen nicht stabil ⁹⁶.

Diesen Verhältnissen Rechnung tragend, haben wir uns nur mit den Alkylsilylderivaten der Fluor- und der Chlorsulfonsäure beschäftigt. Da die Ergebnisse am Beispiel der Chlorsulfonsäure am übersichtlichsten darzustellen sind, werden sie als erste beschrieben.

a. Alkylsilylester der Chlorsulfonsäure⁹⁷

α. Sulfurierung von Alkylchlorsilanen mit freiem Schwefeltrioxyd

Frühere Versuche hatten gezeigt, dass sich Alkylsiloxane^{93,94} und Alkylalkoxysilane⁹⁸, sowie auch Alkylaminosilane⁹⁹ mit Schwefeltrioxyd zu Silylestern der Schwefelsäure, der Alkylschwefelsäuren und der Amidosulfonsäuren sulfurieren lassen. Es lag daher nahe, auch Alkylhalogensilane, in unserem speziellen Falle Alkylchlorsilane, mit SO₃ zu Chlorsulfonsäurealkylsilylestern umzulagern.

Wir haben diese Sulfurierungsreaktion an verschiedenen Beispielen durchgeführt und die gesuchten Ester in ausgezeichneten Ausbeuten erhalten.

aa. Trimethylchlorsilan und Schwefeltrioxyd

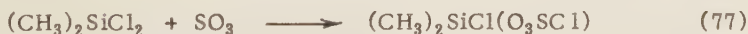
Stöchiometrische Mengen von SO₃ und (CH₃)₃SiCl reagieren, bei Temperaturen um -30°C bereits, in exothermer Reaktion unter Bildung von Chlorsulfonsäuretrimethylsilylester nach der Gleichung:



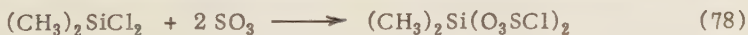
Wird eine Komponente im ^{geringen}Überschuss eingesetzt, so kann der Überschuss der anderen Komponente nach der Reaktion durch Fraktionierung im Vakuum leicht entfernt werden. Nebenprodukte werden nicht beobachtet, wenn die Ausgangssubstanzen wirklich in reinster Form eingesetzt werden (Versuch 30).

ab. Dimethyldichlorsilan und Schwefeltrioxyd

Sind in einem Alkylchlorsilan mehrere Chloratome vorhanden, so werden diese stufenweise sulfuriert. Zum Beispiel liefert die Umsetzung von Dimethyldichlorsilan mit einem Mol Schwefeltrioxyd den Dimethylchlorsilylchlorsulfonsäureester nach der Gleichung:



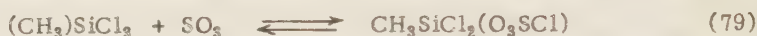
Auf Zusatz von zwei Molen SO₃ zu einem Mol (CH₃)₂SiCl₂ entsteht in zweiter Stufe der Dimethylsilyl-bis-chlorsulfonsäureester nach der Gleichung:



Die beiden Darstellungsverfahren liefern die Produkte ebenfalls in nahezu quantitativen Ausbeuten und ohne wesentliche Nebenprodukte, falls die Umsetzungen unter schonenden Bedingungen durchgeführt werden. Die Substanzen sind durch fraktionierte Vakuumdestillation unter Feuchtigkeitsausschluss leicht zu trennen und zu reinigen. (Versuche 31/32)

ac. Methyltrichlorsilan und Schwefeltrioxyd

Im Falle der Alkyltrichlorsilane werden die eingesetzten SO_3 -Moleküle nur noch sehr locker gebunden und lediglich eine Mono-chlorsulfonat-Verbindung kann als destillierbares Produkt erhalten werden. Der über diese Zusammensetzung $\text{CH}_3\text{SiCl}_2(\text{O}_3\text{SCl})$ hinausgehende Gehalt an SO_3 wird im Vakuum bei Temperaturen über 30°C langsam wieder abgegeben. Das alleinige Produkt, der Methyl-dichlorsilylchlorsulfonsäureester, entsteht dabei formal nach der Gleichung:



Es darf an dieser Stelle erwähnt werden, dass auch SiCl_4 von SO_3 nicht mehr zu Chlorsulfonsäurederivaten des Siliciums sulfuriert wird. Offensichtlich wird durch den zunehmenden Einfluss der Halogenatome die Fähigkeit der Si-Cl-Bindung zur Einlagerung von SO_3 so stark zurückgedrängt, dass sie beim CH_3SiCl_3 nur noch teilweise, beim SiCl_4 garnicht mehr möglich ist (Versuch 33).

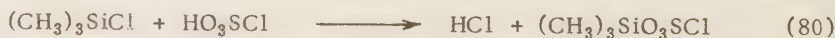
Experimentelle Einzelheiten gibt der Versuchsteil, auf den Mechanismus der Reaktionen wird auf S. 118 f. zusammenfassend eingegangen.

β. Sulfurierung von Alkylchlorsilanen mit Chlorsulfonsäure

Alkylsilylsulfate lassen sich durch Einwirkung von freier Schwefelsäure auf Alkyl-chlorsilane unter Abspaltung von HCl erhalten (S. 39, 41). Es war somit anzunehmen, dass auch die Chlorsulfonsäure zu analogen Umsetzungen fähig sein sollte, und dass aus HO_3SCl und Alkylchlorsilanen Chlorsulfonsäureester und Chlorwasserstoff entstehen sollten. Diese Annahme konnten wir in verschiedenen Versuchen an mehreren Typen von Alkylhalogensilanen bestätigen.

aa. Trimethylchlorsilan und Chlorsulfonsäure

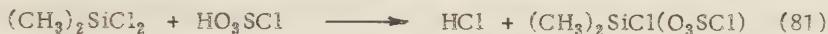
Chlorsulfonsäure reagiert mit stöchiometrischen Mengen Trimethylchlorsilan schon bei Zimmertemperatur unter stetiger Chlorwasserstoffentwicklung. Diese Gasentwicklung wird bei höherer Temperatur stark beschleunigt und es entsteht als alleiniges Produkt der Chlorsulfonsäuretrimethylsilylester nach



Ist allerdings die verwendete Chlorsulfonsäure etwas schwefelsäurehaltig, so entsteht nach Gl. 63 auf S. 40 auch bis-Trimethylsilylsulfat. Ein Überschuss an $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ kann aus dem Reaktionsgemisch leicht entfernt werden, ein Überschuss an HO_3SCl aber erschwert eine Aufarbeitung und verhindert die Gewinnung des gewünschten Silylesters in reiner Form (Versuche 44 u. 45).

ab. Dimethyldichlorsilan und Chlorsulfonsäure

Die im Dimethyldichlorsilan enthaltenen zwei Chloratome lassen sich mit Chlorsulfonsäure stufenweise gegen Chlorsulfonatrester ersetzen. So entsteht aus HO_3SiCl und $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ im Molverhältnis 1 : 1 nach der folgenden Gleichung:



ebenfalls Chlorwasserstoff und der Dimethylchlorsilylchlorsulfonsäureester in ausgezeichneten Ausbeuten. Werden die Komponenten im Molverhältnis 2 : 1 zur Umsetzung gebracht, so entsteht entsprechend die doppelte Menge Chlorwasserstoff und der erwartete Dimethylsilyl-bis-chlorsulfonsäureester nach der Gleichung:



Auch hier erschwert jeweils ein Überschuss an HO_3SiCl die Aufarbeitung der Produkte, ein Überschuss an Dimethyldichlorsilan jedoch verursacht einen ausschliesslichen Ablauf nach Gl. 81.

Die Produkte lassen sich durch fraktionierte Destillation leicht trennen und reinigen. Bei Gegenwart von H_2SO_4 in der verwendeten HO_3SiCl entsteht als Nebenprodukt Dimethylsilylsulfat (Gl. 66 auf S. 41). Andere Nebenprodukte wurden in keinem Falle beobachtet (Versuch 46-47).

ac. Methyltrichlorsilan und Chlorsulfonsäure

Auch mit Methyltrichlorsilan ist Chlorsulfonsäure zur Chlorwasserstoffentwicklung befähigt, wenn diese auch bereits etwas langsamer abläuft als bei den niederen Chlorsilanen. Es entsteht dabei in erster Stufe der Methyltrichlorsilylchlorsulfonsäureester nach der Gleichung:



Schon dieses Monosubstitutionsprodukt zerfällt bei der Vakuumdestillation wieder in geringem Masse in seine Komponenten CH_3SiCl_3 und SO_3 . Das zeigt sich an der Selbsterwärmung der Destillationsvorlage sehr deutlich. Höher siedende Produkte sind nicht fassbar. Daraus ist nochmals zu schliessen, dass CH_3SiCl_3 auch bei der Umsetzung mit HO_3SiCl nur ein Mol SO_3 aufnehmen kann, wie das schon bei der Sulfurierung mit SO_3 der Fall war.

Das Gleichgewicht nach Gl. 79 wird mit steigender Temperatur wieder allmählich immer mehr nach links verschoben. Dadurch ist die Destillation des Esters mit teilweiser Zersetzung verbunden und die Reinigung wird erheblich erschwert. Aus diesen Verhältnissen erklären sich die teilweise recht beträchtlich abweichenden Analysenergebnisse. Sie machen die Anwesenheit von SO_3 im Präparat erkennbar, welches sich bei der Destillation in dem Inhalt der Vorlage gut löst und die Erwärmung derselben hervorruft.

Die genannten Schwierigkeiten sind der Grund für den Befund, dass Methylchlor-silylchlor-sulfonat bei weitem nicht in so definierter Form erhältlich war, wie die übrigen beschriebenen Chlorsulfonsäuresilylester. Die ungemein grosse Aktivität des Präparats, die besonders gegenüber Wasser und protonenaktiven organischen Lösungsmittel unangenehm auffiel, verhinderte darüberhinaus jedes einfache Analysenverfahren. Die beobachtete hartnäckige Nebelbildung bei der Reaktion mit Wasser beeinträchtigte die Genauigkeit der Bestimmungen ebenso wie die auftretende Reaktionswärme, die den entsprechenden Befunden bei analogen Umsetzungen mit freiem SO_3 in keiner Weise nachstehen. Analysenwerte gibt die Tabelle 17 (Versuch 48).

γ. Alkylchlorsilane und Fluorsulfonsäure

Entgegen unseren Erwartungen führte auch die Reaktion der Fluorsulfonsäure HO_3SF mit Alkylchlorsilanen zu Alkylsilylestern der Chlorsulfonsäure und nicht etwa zu Alkylsilylestern der Fluorsulfonsäure. Aus diesem Grund beschreiben wir die Reaktionen von Alkylchlorsilanen mit HO_3SF schon in diesem Kapitel und nicht bei den Fluorsulfonsäureestern (S. 57).

aa. Trimethylchlorsilan und Fluorsulfonsäure

Aus stöchiometrischen Mengen Trimethylchlorsilan und Fluorsulfonsäure (Molverh. 1 : 1) entwickelt sich bei der Umsetzung unter Normalbedingungen eine grosse Menge eines Gasgemischs, das in zwei gut unterscheidbaren Stufen abgegeben wird. Qualitative Untersuchungen ergaben, dass es sich bei den entweichenden Gasen um Chlorwasserstoff (1. Stufe) und um Trimethylfluorsilan (2. Stufe) handelt.

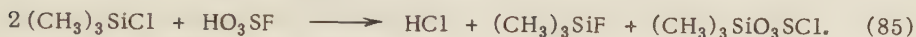
Der nichtflüchtige Rückstand zeigte bei einem anschliessenden Trennungsvorversuch recht unübersichtliche Verhältnisse. Die fraktionierte Vakuumdestillation lieferte schwer trennbare azeotrope Gemische von Silylestern der Fluorsulfonsäure, Chlorsulfonsäure und Schwefelsäure, deren Zusammensetzung wegen der gleichzeitigen Anwesenheit von SO_3 und den jeweiligen freien Schwefelsäuren nicht geklärt werden konnte. Aus solchen Versuchen war jedoch deutlich zu sehen, dass $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ und HO_3SF keineswegs nach der einfachen Gleichung:



reagieren, wie man es vielleicht hätte erwarten können. Die Substitution des Halogens gegen Fluorsulfonatgruppen ist offensichtlich von Folgereaktionen begleitet, die sich auch bei Variation der Versuchsführung nicht ausschliessen lassen.

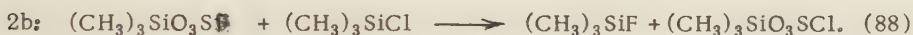
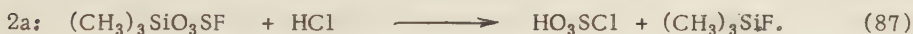
Die Verhältnisse werden jedoch sofort klarer, wenn man die beiden Ausgangsstoffe in anderem Mengenverhältnis zur Umsetzung bringt. Trimethylchlorsilan

und Fluorsulfonsäure im Molverhältnis 2 : 1 zeigten einen recht eindeutigen Reaktionsverlauf nach der folgenden Gleichung:

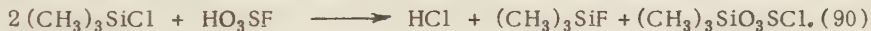


Die auf der rechten Seite der Gleichung formulierten Produkte werden in Ausbeuten über 75% der Theorie isoliert.

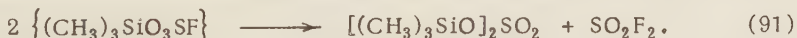
Daraus ist klar zu ersehen, dass der Chlorsulfonsäuresilylester eine wesentlich grössere Bildungstendenz haben muss als der analoge Fluorsulfonsäuresilylester. Man geht wohl nicht fehl mit der Annahme, dass intermediär gebildetes $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_3\text{SF}$ sofort auf anwesendes HCl oder $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ stark sulfurierend wirkt. Dadurch entsteht entweder freie Chlorsulfonsäure, die mit überschüssigem Chlorsilan reagiert, oder direkt der Chlorsulfonsäuresilylester:



(1 + 2b) oder (1 + 2a + 2c):



Auffallend war bei der beschriebenen Reaktion lediglich, dass die auf diese Weise einleuchtend erklärten Produkte nur in Ausbeuten um 75% d.Th. gefunden wurden und dass als weiteres Nebenprodukt in jedem Fall Trimethylsilylsulfat gefunden wurde. Wir waren deshalb geneigt, eine Disproportionierung des als Zwischenprodukt postulierten Trimethylsilylfluorsulfonats anzunehmen:



Es hätte also die Möglichkeit bestanden, dass gleichzeitig gebildetes, sehr leicht flüchtiges, Sulfurylfluorid bisher einem Nachweis entgangen war. Weitere Versuche, die auf die Isolierung dieses SO_2F_2 gerichtet waren, blieben in eindeutiger Weise ohne Erfolg. Bei der untersuchten Reaktion wird mit Sicherheit kein Sulfurylfluorid gebildet.

Der Tatbestand fand schliesslich eine recht einfache Erklärung dadurch, dass sich herausstellte, dass die nach verschiedenen Methoden dargestellte HO_3SF noch einige Prozente H_2SO_4 enthalten hatte und dass auch im Trimethylchlorsilan sich jeweils geringe Mengen Hexamethyldisiloxan fanden. Diese beiden Verunreinigungen addierten sich in jedem Falle und verursachten (nach den Gleichungen 63 und 64) die Bildung von Trimethylsilylsulfat. Diese Fehlerquellen konnten

sich einmal deshalb in die Versuche einschleichen, weil die Analyse von Fluor-sulfonsäure eine recht problematische Aufgabe ist und weil jede Spur von Feuchtigkeit sich sofort zugunsten dieser Nebenreaktionen auswirkt.

Die in Gleichung 85 und 90 formulierten Produkte sind sämtliche in einwandfreier Weise identifizierbar gewesen. Die physikalischen Daten und die gefundenen Analysenwerte (Tabelle 14/15) verdeutlichen diese Aussage.

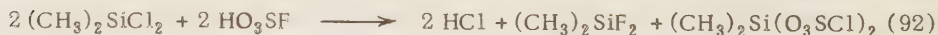
Ein Überschuss von Trimethylchlorsilan über das bisher betrachtete Molverhältnis hinaus wirkt sich auf den Reaktionsverlauf nicht mehr aus. Er kann unverändert zurückgewonnen werden (Versuch 53, 54).

ab. Dimethyldichlorsilan und Fluorsulfonsäure

Noch weit schwieriger als die Untersuchungen beim $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ gestalteten sich die Experimente mit $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$. Diese Tatsache lässt sich aus der stark vermehrten Zahl der Möglichkeiten für eine Verbindungsbildung leicht erklären.

Dimethyldichlorsilan und Fluorsulfonsäure reagieren bereits bei Raumtemperatur langsam miteinander unter Gasentwicklung. Im Laufe von einigen Stunden mischen sich die zuerst zweiphasig vorliegenden Komponenten. Die Abtrennung sämtlicher entstehenden Verbindungen machte anfänglich grosse Schwierigkeiten und gelang erst nach einiger Übung und vermehrter Kenntnis der vorliegenden Verhältnisse. Eine Aufteilung in mehr als 15 Fraktionen erlaubte schliesslich verbindliche Aussagen über die abgelaufenen Vorgänge und die genaue Zusammensetzung der Produkte: (Versuch 55).

Die beiden Ausgangsstoffe setzen sich in annähernd gleichem Ausmass nach zwei verschiedenen Bruttogleichungen um; etwa 55% der Gesamtmenge vereinigen sich unter Bildung von Chlorwasserstoff, Dimethyldifluorsilan und Dimethylsilyl-bis-chlorsulfonsäureester nach der ersten Gleichung:



Der Chlorwasserstoff findet sich zusammen mit Dimethyldifluorsilan in der ersten Fraktion der Stoffe, die bereits bei Raumtemperatur flüchtig sind. Sie lassen sich durch die Umsetzung mit kaltem Wasser, in dem nur der Chlorwasserstoff gebunden wird, leicht trennen. Der Dimethylsilyl-bis-chlorsulfonsäureester erscheint (als am schwersten flüchtige Verbindung) als letzte Fraktion bei der Vakuumdestillation. Sämtliche Produkte der Reaktion nach Gl. 92 wurden durch ihre physikalischen Konstanten und ihre Analysenwerte einwandfrei identifiziert (Tabelle 12).

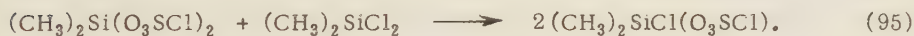
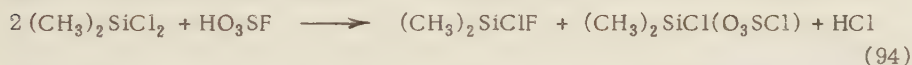
Weitere 40% der eingesetzten Gesamtmenge an Dimethyldichlorsilan und Fluorsulfonsäure setzen sich unter Bildung von Chlorwasserstoff und einer neuen Verbindung $(\text{CH}_3)_2\text{SiF}(\text{O}_3\text{SCl})$ nach der folgenden zweiten Gleichung um:



Das formulierte Dimethylfluorsilylchlorsulfonat erscheint als mittlere Fraktion, die am schwersten von den übrigen Nebenprodukten abtrennbar ist. Die angegebenen 40% sind wegen der Schwierigkeiten nicht experimentell bestimmbar, sondern wurden aus den Beobachtungen geschätzt.

Damit ist die Zahl der entstehenden Produkte jedoch noch keineswegs erschöpft. In der Fraktion der bei Raumtemperatur flüchtigen Stoffe erscheint (eine seinem Dampfdruck entsprechende Menge) Dimethyldichlorsilan zusammen mit nachweisbaren Mengen an Dimethylfluorchlorsilan, $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ und $(\text{CH}_3)_2\text{SiFCl}$. Die mittleren Fraktionen (vgl. S. 140) enthalten neben den genannten Substanzen noch die Verbindung $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}(\text{O}_3\text{SCl})$, also den Dimethylchlorsilyl-chlorsulfonsäure-ester. Zum Schluss aber bleibt bei jeder Destillation ein nichtflüchtiger kristalliner Rückstand, der auf Grund eindeutiger Analyseergebnisse aus Dimethylsilylsulfat besteht, von der Formel $[(\text{CH}_3)_2\text{SiOSO}_3]_2$.

Die letzte Verbindung ist, wie das analoge Trimethylsilylsulfat bei der letzten Umsetzung, auf die Anwesenheit von H_2SO_4 in der HO_3SF und auf vorhandene Feuchtigkeit zurückzuführen. Die übrigen Produkte hingegen lassen sich mit folgenden Bildungsgleichungen erklären:



Sämtliche der zuletzt aufgeführten Substanzen entstehen nur in untergeordnetem Masse und lassen sich nicht in präparativen Mengen isolieren. Sie sind lediglich aus den Gemischen mit den Hauptprodukten auf einfache Weise zu berechnen. Trotz dieser untergeordneten Rolle verursachen gerade diese Nebenprodukte die grossen Schwierigkeiten bei der fraktionierten Destillation, denn sie sind in der Lage, durch die Bildung azeotroper Gemische und durch mannigfaltige Komproportionierungsreaktionen die quantitative Durchführung der Operationen zu verhindern. Einzelheiten gibt der Versuchsteil.

Zusammenfassend ist also festzustellen, dass die in der folgenden Tabelle aufgeführten Verbindungen sämtliche Produkte der Umsetzung von Dimethyldichlorsilan und Fluorsulfonsäure sind. Die Reihenfolge ist nach den Ausbeuten der betreffenden Substanz festgelegt.

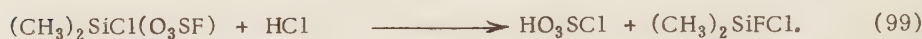
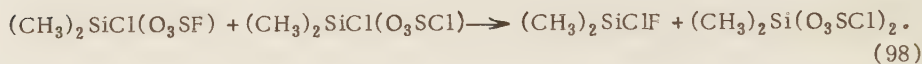
Tabelle 12 Produkte aus Fluorsulfonsäure und Dimethyldichlorsilan.
(Links Hauptprodukte, rechts Nebenprodukte).

HCl	$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}(\text{O}_3\text{SCl})$
$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{O}_3\text{SCl})_2$	$(\text{CH}_3)_2\text{SiClF}$
$(\text{CH}_3)_2\text{SiF}_2$	$[(\text{CH}_3)_2\text{SiOSO}_3]_2$
$(\text{CH}_3)_2\text{SiF}(\text{O}_3\text{SCl})$	$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$

Die Erklärung, warum es zu einer solchen Vielfalt an Produkten kommt, glauben wir in einfacher Weise geben zu können. Man geht wohl nicht fehl, als erste Stufe der Reaktion die intermediäre Bildung einer Verbindung $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}(\text{O}_3\text{SF})$ nach der Gleichung 96 anzunehmen:



Dieses Primärprodukt kann nun auf verschiedene Weise auf die umgebenden Molekülararten sulfurierend wirken, wobei es selbst in ein Fluorsilan übergeht; bei der innermolekularen Sulfurierung entsteht das als Hauptprodukt gefasste Fluorsilylchlor-sulfonat (Gl. 100):



Sämtliche formulierten Reaktionen können sich natürlich dann am zweiten, noch vorhandenen, Cl-Atom des $(\text{CH}_3)_2\text{SiClF}$ wiederholen, so dass die Hauptprodukte $(\text{CH}_3)_2\text{SiF}_2$ und $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{O}_3\text{SiCl})_2$ entstehen (Versuch 55).

Triebkraft dieser Reaktionen ist mit Sicherheit das grosse Bestreben der Moleküle, eine energetisch stark begünstigte Si-F-Bindung aufzubauen, zu deren Gunsten die Si-Cl-Bindung gerne aufgegeben und in eine Chlorsulfonat-Si-Bindung umgewandelt wird. Wie in der Silikonchemie häufig beobachtet, sind bei diesen Reaktionen die Produkte mit grösster Symmetrie (also Dimethyldifluorsilan und Dimethylsilyl-bis-chlorsulfonat) am meisten begünstigt.

Auf Fragen über den Mechanismus solcher Reaktionen wird am Ende der vorliegenden Arbeit eingegangen.

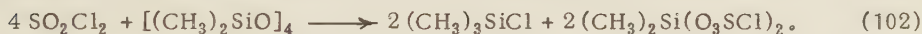
Tabelle 13 Schmelz- bzw. Siedepunkte der Produkte aus Methylchlorsilanen und Fluorsulfonsäure

	Kp ($^{\circ}\text{C}$ / Torr)			Fp ($^{\circ}\text{C}$)	
	gef.	Lit.		gef.	Lit.
$(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$	16-18 / 730	16, 4 / 760	$[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_2\text{SO}_2$	~ 50	46- 56
$(\text{CH}_3)_2\text{SiF}_2$	1, 8 / 730	2, 7 / 760	$[(\text{CH}_3)_2\text{SiOSO}_3]_2$	100-105	100-120
$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_3\text{SiCl}$	64-70 / 12	66 / 12			
$(\text{CH}_3)_2\text{SiF}(\text{O}_3\text{SiCl})$	46-48 / 9, 5	-			
$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{O}_3\text{SiCl})_2$	98-100 / 9, 5	101 / 12			

Da, wie man sich leicht überlegt, die Vielfalt an Produkten beim Übergang zum Methyltrichlorsilan mit 3 Cl-Atomen noch weiter stark zunehmen muss, haben wir die Reaktion desselben mit HO_3SF nicht mehr untersucht. Eine quantitative Verfolgung erscheint mit gewöhnlichen Mitteln nicht mehr möglich und verdient andererseits kein besonderes Interesse.

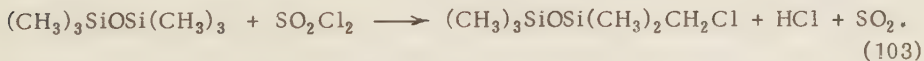
δ. Versuche zur Spaltung von Alkylsiloxanen mit Sulfurylchlorid

Wir haben in vorhergehenden Arbeiten gezeigt, dass verschiedene Oxychloride einiger Elemente in der Lage sind, Alkylsiloxane unter Bildung von Silylestern der entsprechenden Chlor-sauerstoffsäuren (z.B. HOPOCl_2 , HOVOCl_2 etc.) und von Alkylchlorsilanen zu spalten ^{79, 100}. Es war daher durchaus denkbar, dass auch Sulfurylchlorid zu solchen Siloxanspaltungen geeignet sein sollte. Wir vermuteten z.B. mit Hexamethyldisiloxan oder mit Octamethylcyclotetrasiloxan die folgenden Reaktionen:



Demnach hielten wir Methylchlorsilane und Methylsilylchlorsulfonsäureester für die wahrscheinlichsten Reaktionsprodukte.

Das Experiment zeigte aber, dass es im Temperaturgebiet bis 100°C (also bei Bedingungen, unter denen obige Umsetzungen mit POCl_3 oder VOCl_3 bereits stattgefunden hatten) nicht zur Bildung der erwarteten Produkte kommt (Versuch 63 und 64). Die beiden Ausgangssubstanzen werden im Gegenteil jeweils unverändert zurückgewonnen. Bei schärferen Bedingungen und längeren Reaktionszeiten aber, vor allem bei Anwesenheit von radikalbildenden Katalysatoren, ist in zunehmendem Masse eine andere Reaktion zu beobachten, nämlich die radikalische Seitenketten-Chlorierung der Alkylsiloxane unter Entwicklung von Chlorwasserstoff und Schwefeldioxyd:



Auf diese Weise wurden schwer trennbare Gemische verschieden chlorierter Alkylsiloxane erhalten, deren präparative Auftrennung in definierte Substanzen nicht im Rahmen vorliegender Arbeit lag. Der formulierte Reaktionsablauf wurde lediglich am Beispiel des Hexamethyldisiloxans qualitativ verfolgt. Eine Bildung von Chlorsulfonsäuresilylestern wurde in keinem Falle beobachtet (Versuche 63 u. 64).

Es darf an dieser Stelle erwähnt werden, dass die Spaltung von Alkylsiloxanen mit Thionylchlorid der Gegenstand einiger Patente geworden ist. Es kommt auch dabei, nach Angaben in den Referatenorganen, nicht zur Bildung von Chlorsulfonsäuresilylestern, sondern nur zu einer Siloxanspaltung in Alkylchlorsilane und SO_2 ^{101, 102}.

ε. Eigenschaften der Alkylsilylchlorsulfonsäureester

Wie die letzten Kapitel gezeigt haben, ist es uns gelungen, nach mehreren neuen Methoden erstmals Alkylsilylester der Chlorsulfonsäure darzustellen. Diese neue Verbindungsklasse weist eine Fülle interessanter Eigenschaften auf und eröffnet eine reiche Zahl von Anwendungsmöglichkeiten. Im folgenden sie darauf kurz eingegangen.

aa. Physikalische Eigenschaften

Die nach drei verschiedenen Verfahren erhaltenen Produkte weisen jeweils identische Eigenschaften auf. Die nachfolgende Tabelle gibt eine Zusammenstellung der Siedepunkte der einzelnen Ester.

Tabelle 14 Siedepunkte und ein Schmelzpunkt
von Alkylsilylchlorsulfonsäureestern

	Kp (°C) ₁	Torr	Kp (°C) ₂	Torr	Fp (°C)
(CH ₃) ₃ SiO ₃ SCl	168-9	730	66	12	-26
(CH ₃) ₂ SiCl(O ₃ SCl)	-	-	68	12	-
(CH ₃) ₂ Si(O ₃ SCl) ₂	173	730 (Z)	101	12	-
(CH ₃) ₂ SiF(O ₃ SCl)	-	-	46-48	9,5	-
(CH ₃)SiCl ₂ (O ₃ SCl)	-	-	66	12 (Z)	-

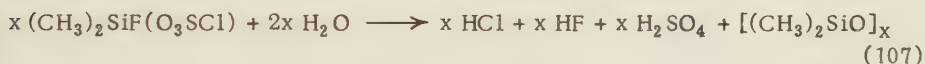
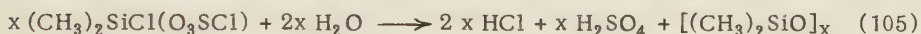
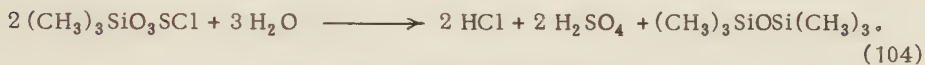
Auf Grund der unverhältnismässig grossen Aggressivität der Substanzen sind physikalische Messungen zum Teil erschwert, wenn nicht ganz unmöglich gemacht. So war es z.B. nicht möglich, Spektren der Ester aufzunehmen, da in diesem Fall die NaCl-Fenster des Spektrographen irreversibel korrodieren. Auf ähnliche Weise nehmen andere physikalische Geräte (Refraktometer etc.) nicht unbeträchtlichen Schaden. Wir haben deshalb von solchen Untersuchungen absehen müssen und uns auf herkömmliche chemische Operationen beschränkt.

Methylsilylchlorsulfonate lösen sich gut in fast allen trockenen und inaktiven (inerten) organischen Lösungsmitteln. In reinem Zustand sind sie, wenn unter Feuchtigkeitsausschluss aufbewahrt, lange unzersetzt haltbar. Es ist dabei jedoch auf peinliche Sauberkeit der Geräte und Gefässe zu achten (Schliffette jeder Art werden schon bei tiefen Temperaturen rasch zersetzt!). An feuchter Luft rauchen sämtliche Ester so stark wie freie Chlorsulfonsäure und haben erstickenden Geruch. Selbstverständlich wirken sie auch schon in Form dieser Dämpfe, vor allem aber in flüssigem Zustand, auf die Haut und die Augen ungemein zersetzend, so dass bei ihrer Handhabung grosse Vorsicht geboten ist.

ab. Chemische Eigenschaften

Die Alkylsilylester der Chlorsulfonsäure sind äusserst reaktionsfähige Verbindungen und sind durch die Anwesenheit mehrerer reaktiver Atomgruppierungen (z.B. die Schwefel-Chlor-Bindung, die Silicium-Chlorsulfonat-Brücke und evtl. auch Silicium-Chlorbindungen) zu einer ganzen Reihe interessanter Umsetzungen geeignet.

Am übersichtlichsten verläuft die Hydrolysereaktion der Ester in einer überschüssigen Menge Wasser, wobei es zur quantitativen Solvolyse unter Bildung von HCl, H₂SO₄ und Alkylsiloxanen kommt. In den folgenden Gleichungen sind einige solcher Hydrolysevorgänge formuliert:



Diese Totalhydrolysen der Ester eignen sich am besten zur quantitativen analytischen Bestimmung der Verbindungen. Die gebildeten Mineralsäuren lassen sich nach den üblichen Verfahren (titrimetrisch oder gravimetrisch) leicht bestimmen. Die folgende Tabelle 15-17 zeigt eine Reihe von solchen Analysenwerten für die neuen Alkylsilylester. Die Analysen machten nur immer dann beträchtliche Schwierigkeiten, wenn Fluor in den Verbindungen enthalten war. Bekanntlich lässt sich sowohl die Si-F-Bindung wie auch die S-F-Bindung nur schwer hydrolysieren. Gleichzeitig sind Fluorsilane leicht flüchtige Verbindungen und entweichen bei ungenügenden Vorsichtsmassnahmen aus den Analysenlösungen. Aus diesem Grund wurde acidimetrischen Titrationen solcher Ester nicht die gleiche Bedeutung zugemessen wie den übrigen.

Weit problematischer als die Totalhydrolyse von Alkylsilylchlorsulfonaten ist ihre partielle Hydrolyse, welche ja Aussagen erlauben soll, an welcher Stelle des Moleküls die Solvolyse beginnt.

Solche Untersuchungen werden derzeit in unserem Institut durchgeführt, endgültige Ergebnisse liegen noch nicht vor ¹⁰³. Das gleiche gilt für partielle Alkoholysen und Ammonolysen. Auch diese Solvolysereaktionen, die über mehrere Stufen verlaufen müssen, sind Gegenstand der Arbeit unseres Arbeitskreises ¹⁰³, über die an anderer Stelle von den betreffenden Autoren berichtet werden wird. Dagegen liegen über die Thiolyse der Alkylsilylchlorsulfonate bereits abgeschlossene Untersuchungen vor. M. SCHMIDT u. G. TALSKY ⁹⁶ haben Trimethylsilyl-

chlorsulfonat bei tiefen Temperaturen in ätherischen Lösungen mit Schwefelwasserstoff zur Reaktion gebracht und dabei eine Bildung des Thioschwefelsäure-O-trimethylsilylesters sowie des bis-Trimethylsilyl-trithionats beobachtet:



Diese Umsetzungen sind deshalb bemerkenswert, weil analoge Alkylester der HO_3SCl zu solchen Thiolysereaktionen nicht fähig sind ⁹⁶. Auch hierin zeigt sich die bemerkenswerte Aktivität der Silylester zur nukleophilen Substitution am Schwefelatom.

Abgesehen von den genannten Solvolysereaktionen ist jeder Silylester der Chlorsulfonsäure ein gutes neutrales Sulfurierungsmittel.

So wird z.B. wasserfreies Pyridin quantitativ sulfuriert, wobei die Additionsverbindung Pyridin · SO_3 und Alkylchlorsilane entstehen. Diese Umsetzung sei am Beispiel des $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_3\text{SCl}$ formuliert:



Diese Eigenschaft des Esters schliesst sich gut an die Eigenschaften der freien Chlorsulfonsäure an ¹⁰⁴ (Versuch 82).

Über die Sulfurierung von Alkylsiloxanen mit Alkylsilylchlorsulfonaten wurde bereits berichtet (Gl. 75 auf S. 44).

Tabelle 15 Analysen von Chlorsulfonsäuresilylestern, dargestellt aus Alkylchlorsilanen und HO_3SCl bzw. SO_3

	Einwaage (mg)	Auslauf (ml n/10 AgNO_3)	Auslauf (ml n/10 NaOH)	% Cl	% SO_3
$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_3\text{SCl}$	-	-	-	ber. 18,36	42,43
aus HO_3SCl	335,9	17,8	53,4	18,79	42,43
aus SO_3	156,9	8,3	25,0	18,76	42,53
$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{O}_3\text{SCl})_2$	-	-	-	ber. 24,52	55,38
aus HO_3SCl	394,3	26,9	81,0	24,19	54,93
aus SO_3	295,3	-	57,5	23,06	51,90
$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}(\text{O}_3\text{SCl})$	-	-	-	ber. 33,93	38,29
aus HO_3SCl	251,1	23,5	47,8	33,18	38,10
aus SO_3	278,1	-	53,0	-	38,15
aus SO_3	279,4	26,4	-	33,5	-

Tabelle 16 Analysen von Chlorsulfonsäuresilylestern,
dargestellt aus Alkylchlorsilanen und Fluorsulfonsäure

	Einwaage (mg)	Auslauf (ml n/10 AgNO ₃)	Auslauf (ml n/10 NaOH)	% Cl	% SO ₃
(CH ₃) ₃ SiO ₃ SCl aus HO ₃ SF	- 57,8	- 3,0	- -	ber. 18,36 18,41	42,43 -
(CH ₃) ₂ Si(O ₃ SCl) ₂ aus HO ₃ SF aus HO ₃ SF	- 374,6 423,9	- - 29,58	- 76,8 -	ber. 24,52 - 24,74	55,38 54,72 -

Tabelle 17 Analyse des SO₃-haltigen CH₃SiCl₂(O₃SCl)

Einwaage (mg)	Auslauf (ml n/10 NaOH)	Auslauf (ml n/10 AgNO ₃)	% SO ₃		% Cl	
			gef.	ber.	gef.	ber.
456,0	108,7	-	43,5	34,9	-	-
456,0	-	59,2	-	-	46,03	46,4

b. Alkylsilylester der Fluorsulfonsäure

Es ist bisher gezeigt worden, dass Chlorsulfonsäureester der Alkylsilanole nach mehreren Verfahren in guten Ausbeuten leicht zugänglich sind. Das gilt nicht für die analogen Fluorsulfonsäureester. Nachdem die Substitution von Alkylchlorsilanen mit HO₃SF nicht zu den gesuchten Fluorsulfonsäureestern geführt hatte (S. 48) blieb nur noch die Möglichkeit einer Sulfurierung von Alkylfluorsilanen mit SO₃. Bevor darüber berichtet wird, sei erwähnt, dass auch Substitutionsversuche von Alkylfluorsilanen mit Fluorsulfonsäure und Chlorsulfonsäure erfolglos verliefen. Die folgende Methode ist damit bisher die einzig mögliche, um zu Verbindungen zu gelangen, die wenigstens die Bruttozusammensetzung von Alkylsilylfluorsulfonaten haben.

α. Sulfurierung von Alkylfluorsilanen mit Schwefeltrioxyd

Alkylchlorsilane lassen sich mit SO₃ leicht zu Chlorsulfonsäuresilylestern sulfurieren (S. 45). Am Beispiel des Trimethylfluorsilans wurde versucht, eine analoge Umsetzung durchzuführen und ein Reaktionsablauf nach der Gleichung 112 erwartet:



Im Experiment zeigte sich, dass SO_3 und $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$, (im Gegensatz zur beschriebenen Chlorsilan-Reaktion), bei tiefen Temperaturen nur kaum merklich exotherm reagierten. Aus der bei Normalbedingungen klaren Lösung der Komponenten ineinander lässt sich jedoch anschliessend eine farblose Flüssigkeit abdestillieren, die an feuchter Luft stark raucht und hohe Reaktivität zeigt. Die Ausbeuten der Reaktion liegen, bei ungefähr äquimolarem Einsatz der Ausgangsstoffe, bei ca. 50% d.Th. (SO_3 lässt sich im Verlauf der Reaktion nur schlecht genau dosieren, deshalb die ungenauen Mengenangaben!) (Versuch 34).

Die entsprechende Reaktion des Dimethyldifluorsilans führt nicht zu definierten Verbindungen, sondern liefert lediglich Gemische wechselnder Zusammensetzung, die durch fraktionierte Destillation nicht zu trennen sind.

β. Eigenschaften des "Trimethylsilylfluorsulfonats"

Das aus SO_3 und $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ erhaltene Produkt zeigt einen Siedepunkt von $Kp_{9,5} = 34-34,5^\circ\text{C}$ und einen Schmelzpunkt $Fp = -46,5^\circ\text{C}$. Die farblose Flüssigkeit ist in inerten organischen Lösungsmitteln gut löslich und bei tiefen Temperaturen unter Feuchtigkeitsausschluss haltbar. Die analytische Bestimmung der Substanz machte, wegen der Flüchtigkeit des vermutlich im Gleichgewicht anwesenden Fluorsilans, Schwierigkeiten. Lediglich die Analysenwerte der weniger flüchtigen "Schwefelsäurekomponente" lieferte brauchbare Werte. Die Fluorwerte dagegen lagen jeweils um einige Prozente zu tief. Die nachfolgende Tabelle zeigt einige solcher Analysendaten, die nach den üblichen Verfahren erhalten wurden.

Tabelle 18 Analysenwerte des $(\text{CH}_3)_3\text{SiF} \cdot \text{SO}_3$

Einwaage (mg)	Auswaage (mg BaSO_4)	Auslauf (ml n/10 NaOH)	% S		% F	
			gef.	ber.	gef.	ber.
172,4	228,9	-	18,24	-	-	-
225,3	299,6	-	18,27	18,62	-	-
172,4	-	3mal 9,06	-	-	9,98	11,03

Es ist aus den physikalischen Eigenschaften der Verbindung und aus ihren Analysenwerten nicht zu ersehen, ob es sich bei ihr um ein reines Addukt von SO_3 an $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ oder um einen echten Fluorsulfonsäureester handelt. Mit anderen Worten, es ist nicht möglich zu entscheiden, ob eine Umlagerung des Addukts nach gleichem Schema erfolgt ist, wie das bei analogen Sulfurierungen der Fall ist (vgl. S. 118 f.). Die ungemeine Aggressivität der Substanz verhinderte weitere physikalische Untersuchungen (S. 54); eine Entscheidung zugunsten der einen

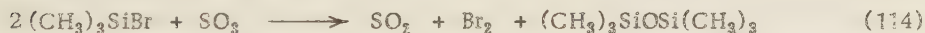
oder anderen Möglichkeit kann nicht getroffen werden. Nach unseren Erfahrungen auf dem betreffenden Arbeitsgebiet neigen wir jedoch zu der Annahme, dass lediglich ein Addukt vorliegt, denn immer wieder war ja beobachtet worden, dass Si-O-Brücken zugunsten von Si-F-Bindungen aufgegeben werden. Daraus leitete sich ja die stark sulfurierende Wirkung intermediär gebildeter Fluorsulfonsäuresilylester ab. (S. 49 f.)

c. Zur Existenz von Bromsulfonsäuresilylestern

Die freie Bromsulfonsäure ist bei Zimmertemperatur nicht stabil⁹⁶ und kann nur bei tiefen Temperaturen als zersetzliche Substanz erhalten werden. Es war damit versagt, mit freier Bromsulfonsäure zu experimentieren und auf diese Weise, wie bei den anderen Halogensulfonsäuren, Silylester dieser Säure darzustellen. Es war jedoch von Interesse, zu prüfen, ob auch durch Sulfurierung von Alkylbromsilanen mit freiem SO₃ keine solchen Ester erhältlich wären. Zu diesem Zweck wurde Trimethylbromsilan mit SO₃ zur Reaktion gebracht. Die erwartete Reaktion nach der Gleichung:



ist jedoch nicht eingetreten. Wir konnten nur Zerfallsprodukte einer Redoxreaktion nach der Gleichung:



fassen, nicht aber einen Silylester der Bromsulfonsäure.

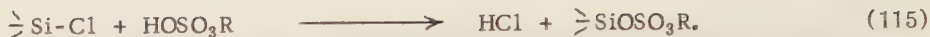
Wir schliessen daraus, dass Silyl-Ester der HO₃SBr bei Normalbedingungen nicht stabil sind; unseres Wissens sind auch keine entsprechenden Alkylester bekannt. Sogar Salze der HO₃SBr sind unbekannt. Über experimentelle Einzelheiten dieser Vorversuche s. V. 36.

3. Alkylsilylester der Alkylschwefelsäuren⁹⁸

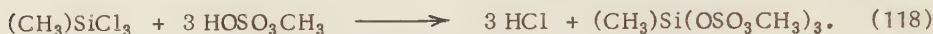
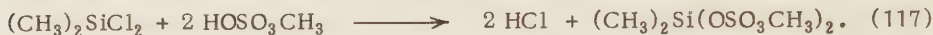
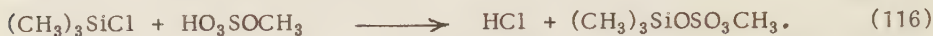
Wird eine OH-Gruppe der Schwefelsäure gegen eine Alkoxygruppe (RO-) ausgetauscht, d.h. wird die Schwefelsäure partiell verestert, so entstehen die Alkylschwefelsäuren. Diese Säuren sind nicht nur in freier Form, sondern auch in ihren Derivaten, den Salzen und Estern, seit vielen Jahren bekannt. Alkylsilylester dieser Säuren jedoch haben wir im Rahmen unserer Diplomarbeit erst 1958 erstmals darstellen können⁹¹. Es war uns gelungen, eine Reihe solcher gemischter Alkyl-Alkylsilylester der Schwefelsäure von verschiedenen Alkylsilanolen darzustellen. Es kann an dieser Stelle nur kurz darauf eingegangen werden:

a. Alkylchlorsilane und Alkylschwefelsäuren

Freie Alkylschwefelsäuren RO₂SO₃H (R = CH₃, C₂H₅ usw.) reagieren schon unter milden Bedingungen mit Alkylchlorsilanen nach der allgemeinen Gleichung:



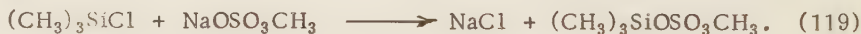
Auf diese Weise haben wir auch Alkylschwefelsäureester mehrwertiger Silanole erstmals rein dargestellt, z.B.:



Sämtliche Reaktionen liefern die Produkte in guten Ausbeuten. Sie sind durch fraktionierte Destillation leicht zu reinigen.

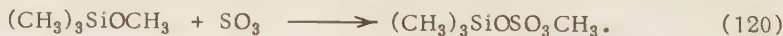
b. Alkylchlorsilane und Salze der Alkylschwefelsäuren

In einigen weiteren Versuchen haben wir festgestellt, dass auch Salze der Alkylschwefelsäuren, z.B. Natriummethylsulfat und andere, mit Alkylchlorsilanen reagieren, wenn man sie in inerten organischen Lösungsmitteln zur Umsetzung bringt. Solche Reaktionen, wie sie am Beispiel des Natriummethylsulfats und des Trimethylchlorsilans formuliert sein sollen, ergeben jedoch nur minimale Ausbeuten an Alkylsilylestern der Alkylschwefelsäuren und haben deshalb nur theoretisches Interesse:



c. Sulfurierung von Alkylalkoxysilanen mit Schwefeltrioxyd

Sehr gute Ausbeuten liefert dagegen wieder das dritte Darstellungsverfahren für Alkylsilylalkylsulfate, nämlich die Sulfurierung von Alkylalkoxysilanen mit SO_3 . Solche Sulfurierungsreaktionen sind auf verschiedene Weise leicht durchführbar. So reagieren beispielsweise Trimethylmethoxysilan und Schwefeltrioxyd bei tiefen Temperaturen schon ohne Lösungsmittel quantitativ nach der Gleichung:



Die gleiche Umsetzung kann man aber auch mit Lösungen beider Komponenten in wasserfreiem Frigen® ausführen und erhält das gleiche Produkt in ebenso guten Ausbeuten. Ganz analog verlaufen die Sulfurierungen von Dimethyldimethoxysilan oder von Trimethyläthoxysilan, die im folgenden formuliert sind:



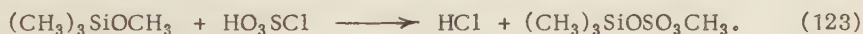
Sämtliche Reaktionen verlaufen stark exotherm und müssen durch Kühlung gemässigt werden. Bei vorsichtigem Arbeiten werden bei einfachen Alkylalkoxysilanen jedoch keine Nebenprodukte beobachtet.

Der Mechanismus der Reaktion wird auf S. 117 diskutiert und mit den analogen Sulfurierungen der Siloxane, Chlorsilane und Aminosilane verglichen. [Auch die Umsetzungen von anderen Lewis-Säuren (BCl_3 , AlCl_3) mit Alkoxysilanen sind hier von grossem Interesse.]

Experimentelle Einzelheiten der bisher beschriebenen Reaktionen gibt die Diplomarbeit ⁹¹.

d. Sulfurierung von Alkylalkoxysilanen mit Chlorsulfonsäure

In neueren Arbeiten haben wir nun noch eine weitere Darstellungsmethode für Alkylsilylalkylsulfate gefunden. Nachdem wir bewiesen hatten, dass sich Alkylsiloxane mit HO_3SCl leicht zu Silylsulfaten sulfurieren lassen (s. o.), lag es nahe, eine solche Sulfurierung auch bei Alkylalkoxysilanen zu versuchen. Unsere Experimente zeigten dann, dass eine solche Umsetzung auch wirklich analoge Produkte liefert. So bilden etwa Trimethylmethoxysilan und Chlorsulfonsäure im Molverhältnis 1 : 1 Trimethylsilylmethylsulfat nach der Gleichung:



Die Ausbeuten der Umsetzungen liegen jedoch auf Grund einer ganzen Reihe ungeklärter Nebenreaktionen nur bei $\sim 20\%$ d. Th. Die übrigen Nebenprodukte sind zum Glück aber sämtliche sehr hochsiedend und erschweren in keiner Weise die Abtrennung des wirklich gesuchten Esters. Dieser wird deshalb in guter Reinheit erhalten:

Tabelle 19 Physikalische Eigenschaften des nach verschiedenen Methoden gewonnenen Trimethylsilylmethylsulfats

$(\text{CH}_3)_3\text{SiOSO}_3\text{CH}_3$ dargestellt aus	Kp		Fp (°C)
	°C	Torr	
$\text{HO}_3\text{SCl} + (\text{CH}_3)_3\text{SiOCH}_3$	58-9	1	-28
$\text{SO}_3 + (\text{CH}_3)_3\text{SiOCH}_3$	88-9	10	-
$\text{HOSO}_3\text{CH}_3 + (\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$	60-2	1, 2	-29

Eine Analyse des $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSO}_3\text{CH}_3$ zeigte gute Werte, die die physikalischen Eigenschaften bestätigten: Bei einer Einwaage von 127,8 mg wurde nach oxydierendem Aufschluss eine Fällung von 162,7 mg BaSO_4 erhalten. Das entspricht einem S-Gehalt von 17,49% (theor. Wert: 17,43% S). (Versuch 51).

Auf den vermuteten Mechanismus dieser Reaktion wird ebenfalls auf S. 118 eingegangen. Über die Eigenschaften der Alkylsilylalkylsulfate wurde bereits in der Diplomarbeit berichtet ⁹¹.

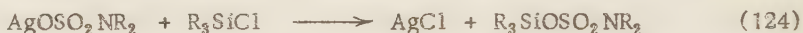
4. Alkylsilylester der Amidosulfonsäuren⁶⁹

Wir haben bisher über Alkylsilylester von Schwefelsäuren berichtet, in denen eine OH-Gruppe der Reihe nach gegen verschiedene Halogene oder Alkoxy-Gruppen ersetzt war. Die logische Konsequenz aus dieser Reihe veranlasste uns, uns im weiteren auch mit Silylestern der Schwefelsäure zu beschäftigen, in denen die OH-Gruppe gegen eine einwertige Amido- oder Alkylamidogruppe ersetzt war:

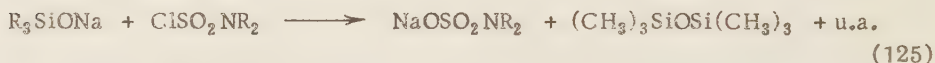
HOSO ₂ - Hal	HOSO ₂ - OR	HOSO ₂ - NR ₂ bzw. HOSO ₂ - NH ₂ .
1	2	3

a. Literaturübersicht

Eine eingehende Prüfung der einschlägigen Literatur zeigte, dass nur von einem Autor schon früher solche Verbindungen bearbeitet worden waren: H. NIEBERGALL¹⁰⁵ hatte durch die Umsetzung von Silbersalzen der Amido- und Alkylamidossulfonsäuren mit Alkylchlorosilanen eine Reihe von Alkylsilylestern dieser Säuren erhalten:



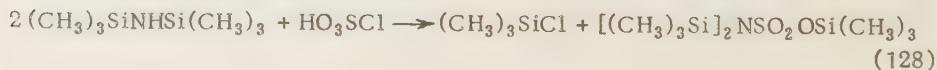
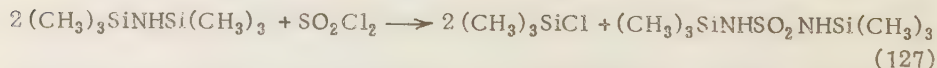
Die Anwendung anderer Methoden, wie etwa die Umsetzung von Alkylsilanoaten mit Alkylamidossulfonsäurechloriden u.a., brachte dem genannten Autor dagegen keinen Erfolg:



Es wurden nur die formulierten Nebenprodukte gefasst.

Noch im Laufe unserer eigenen Untersuchungen, über die im folgenden berichtet wird, erschien eine Veröffentlichung von M. BECKE-GOEHRING¹⁰⁶, die sich ebenfalls mit diesem Arbeitsgebiet befasste. Dadurch wurde ein guter Teil eigener Untersuchungen nunmehr unnötig. Unsere ersten Ergebnisse aber waren zu diesem Zeitpunkt bereits veröffentlicht⁸⁰.

M. BECKE-GOEHRING studierte eine ganze Reihe von Reaktionen der Alkylsilane mit Sulfurylchlorid, Sulfamid, Chlorsulfonsäurealkylestern und mit SO₃ sowie HO₃SiCl. Sie gelangte dadurch zu einer Reihe von Silylestern der Amidosulfonsäure-alkylester, des Sulfamids und der Amidosulfonsäure, z.B.



Überraschend war die Angabe der Autorin, dass Hexamethyldisilazan mit einem Mol SO_3 unter Adduktbildung reagiert:



Eine Publikation aus jüngster Zeit, die sich mit analogen Verbindungen der Amidophosphorsäuren beschäftigt, sei der Vollständigkeit halber ebenfalls an dieser Stelle zitiert ¹⁰⁷.

b. Eigene Ergebnisse

Wir hatten uns im bisherigen Teil der vorliegenden Arbeit mehrmals mit der Reaktion von Schwefeltrioxyd mit verschiedenen Siliciumorganischen Verbindungen befasst, und gefunden, dass dabei die primäre Addition von einer Umlagerung zu Silylestern von Schwefelsäuren gefolgt ist. Es war deshalb zuallererst von Interesse, ob solche Umlagerung auch mit Alkylsilazanen möglich sein sollten.

Wir erwarteten etwa am Beispiel des Trimethylsilyldiäthylamins mit SO_3 eine Addition nach der Gleichung:



und eine anschliessende Umlagerung zum Trimethylsilyldiäthylamidossulfonat nach der Gleichung:



Das Experiment bestätigte in eindeutiger Weise unsere Annahme: Äquimolare Mengen von Trimethylsilyldiäthylamin und Schwefeltrioxyd reagieren bereits bei -60°C in stark exothermer Reaktion unter Bildung des erwarteten Produkts. Dieses kann durch fraktionierte Destillation leicht abgetrennt und in guter Reinheit und brauchbaren Ausbeuten isoliert werden (Versuch 35). Auf den Mechanismus der Umsetzung wird später eingegangen (S. 118).

Das Reaktionsprodukt stimmt in seinen physikalischen Eigenschaften mit dem von NIEBERGALL erhaltenen Ester überein ¹⁰⁵: $\text{Kp}_{1,2} = 106-108^\circ\text{C}$. Die Analyse bestätigte die Identität. Der Ester hydrolysiert spontan nach der Gleichung:



unter Bildung von wässrigen Diäthylamidossulfonsäurelösungen und Trimethylsilanol bzw. Hexamethyldisiloxan. Die Alkylamidossulfonsäure kann ohne Schwierigkeiten acidimetrisch titriert werden und liefert gute Werte für analytische Bestimmungen. Auch dieser Befund stimmt mit den Angaben früherer Autoren vollkommen überein ¹⁰⁵. So entsprachen 95,3 mg des Esters einem Verbrauch von 4,2 ml n/10 NaOH. Das entspricht einem Gehalt von 67,08% $[\text{SO}_3\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$; der theoretisch geforderte Gehalt liegt bei 67,52%.

Aus diesem Ergebnis und den inzwischen erschienenen Resultaten von M. BECKE-GOEHRING ist zu schliessen, dass reine Disilazane nur noch zu einer Adduktbildung mit SO_3 fähig sind, während Silazane, die mit Alkylresten substituiert sind, glatt auch die erwartete Umlagerung ergeben.

[Versuche zur Darstellung von Alkylsilyl-amidosulfonaten aus den freien Amidosulfonsäuren und Alkylchlorsilanen nach der allgemeinen Gleichung:



führten im Temperaturbereich bis 100°C nicht zum Erfolg. Wir führen das auf die Betainstruktur dieser Säuren zurück.]

Da eine Reihe von Untersuchungen über die Eigenschaften von Silylestern der Amidosulfonsäuren vorliegen, hielten wir es für nicht angebracht, diese selbst eingehend zu studieren und haben uns mit grösserem Interesse dem übrigen Neu-land der Chemie der "Silylester anorganischer Sauerstoffsäuren" zugewendet.

5. Alkylsilylester von Arylsulfonsäuren

Die letzte einfache Möglichkeit zur Blockierung einer Valenz der Schwefelsäure ist der Ersatz der OH-Gruppe mit Alkyl- oder Arylresten:

$\text{HOSO}_2 - \text{Hal.}$	$\text{HOSO}_2 - \text{OR}$	$\text{HOSO}_2 - \text{NR}_2$	$\text{HOSO}_2 - \text{R}$
1	2	3	4

In den folgenden orientierenden Vorversuchen haben wir uns auf Arylsulfonsäuren beschränkt, da diese präparativ leichter zugänglich sind als die entsprechenden Alkylsulfonsäuren. Es wurde dabei nur darauf Wert gelegt, zu ergründen, inwieweit die bei den übrigen Derivaten der Schwefelsäure brauchbaren Darstellungsmethoden auch hier anwendbar sind und ob die entstehenden Produkte prinzipiell andere Eigenschaften zeigen würden.

a. Trimethylchlorsilan und Benzolsulfonsäure

Schwefelsäure, Halogensulfonsäuren und Alkylschwefelsäuren, nicht aber Amidosulfonsäuren, reagieren mit Alkylchlorsilanen unter Chlorwasserstoffentwicklung. Freie Benzolsulfonsäure ist ebenfalls schon bei tiefen Temperaturen in der Lage, mit Trimethylchlorsilanen nach der folgenden Gleichung zu reagieren:



Die Aufarbeitung des Reaktionsgemischs liefert in guten Ausbeuten das gesuchte Präparat, nämlich Trimethylsilylbenzolsulfonat. Nebenprodukte wurden nicht

beobachtet. Ausbeuten der Reaktion gibt der Experimentalteil, Analysenwerte sind in Tabelle 21 angeführt (Versuch 39).

b. Dimethyldichlorsilan und Benzolsulfonsäure

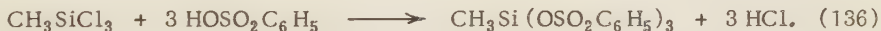
Die analoge Umsetzung der Benzolsulfonsäure mit $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ führt in gleicher Weise zum gesuchten Silylester, nämlich zum Dimethylsilyl-bis-benzolsulfonat nach der Gleichung:



Auch hier wird bereits bei milden Bedingungen zügig Chlorwasserstoff entwickelt und das Produkt ist in guten Ausbeuten isolierbar. Die Analysenwerte des Esters (s. Tabelle 21) zeigten trotz mehrmaliger Reinigungsversuche immer etwas zu tiefe Werte für $(\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_5)$. Der Grund für diese Abweichung ist bisher nicht bekannt. In ihren Eigenschaften zeigte die Substanz keine abweichenden Eigenschaften, die auf irgendwelche Besonderheiten des Baus oder der Reinheit hätten schließen lassen (Versuch 40).

c. Methyltrichlorsilan und Benzolsulfonsäure

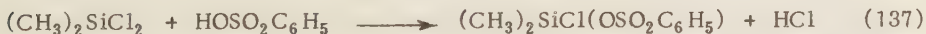
Beim Methyltrichlorsilan ist auf Zusatz von reiner Benzolsulfonsäure erstmals keine lebhaft Gasentwicklung zu beobachten und es bedarf, wie bei ähnlichen Umsetzungen mit Methylschwefelsäure, etwas schärferer Bedingungen und längerer Reaktionszeiten, um die Reaktion nach der Gleichung



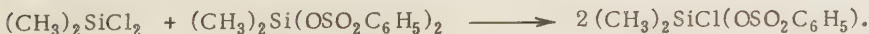
zu Ende zu führen. Aus einem Ansatz mit CH_3SiCl_3 und $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$ im Molverhältnis 1 : 3 konnten wir so nach 6 Wochen halogenfreie Kristalle erhalten, deren Analysenwerte mit den theoretisch geforderten in tragbaren Grenzen übereinstimmen. Reste nicht umgesetzter Benzolsulfonsäure konnten nicht entfernt werden (Versuch 41).

d. Versuche einer Komproportionierung von Dimethyldichlorsilan und Dimethylsilyl-bis-benzolsulfonsäureester

Es war aufgefallen, dass sich die erste Stufe der Substitution des Dimethyldichlorsilans mit Benzolsulfonsäure nach der Gleichung



nicht fassen liess. Immer entstanden lediglich die vollsymmetrischen Disubstitutionsprodukte (s.o.). Aus diesem Grunde sollte versucht werden, wenigstens eine Komproportionierung nach der Gleichung:



zu erreichen. Eine solche war bei analogen Alkylschwefelsäureestern leicht möglich gewesen⁹⁸.

Wir haben deshalb den Dimethylsilyl-bis-benzolsulfonsäureester mit der dreimolaren Menge Dimethyldichlorsilan versetzt und über mehrere Stunden am Rückfluss erhitzt. Die Aufbereitung der Lösung erlaubte jedoch lediglich die quantitative Gewinnung der Ausgangsprodukte.

Offensichtlich kommt den symmetrischen Estern des Dimethylsilandiols mit HCl und $C_6H_5SO_3H$ eine weit grössere Bildungstendenz zu als den gemischten Estern. Dies wurde in der Organosiliciumchemie ja auch häufig an anderer Stelle beobachtet (Versuch 78).

e. Eigenschaften der Methylsilylbenzolsulfonate

Die zu beschreibende Gruppe von Silylestern zeigt als auffallendste Eigenschaft eine überraschende thermische Stabilität. Die nachfolgende Tabelle der Siedepunkte macht dies deutlich:

Tabelle 20 Siede- bzw. Schmelzpunkte von Methylsilylbenzolsulfonaten

	Kp ¹		Kp ²		Kp ³		Fp
	°C	Torr	°C	Torr	°C	Torr	
$(CH_3)_3SiOSO_2C_6H_5$	-	-	-	-	105-6	1	-
$(CH_3)_2Si(OSO_2C_6H_5)_2$	365 (Z)	720	214	2	202	1	-
$CH_3Si(OSO_2C_6H_5)_3$	-	-	-	-	-	-	58-9

Die chemischen Eigenschaften der Substanzen weichen in keiner Weise von denen anderer Silylester ab. Sie hydrolysieren leicht unter Bildung von Hexamethyldisiloxan und Benzolsulfonsäure, wie etwa Trimethylsilylbenzolsulfonat nach der Gleichung:



Bei Ausschluss von Feuchtigkeit sind sie jedoch lange haltbar. Sämtliche Verbindungen lösen sich gut in trockenen organischen Lösungsmitteln, sofern sie diese nicht durch Solvolyse angreifen.

Da sich somit gezeigt hatte, dass von der Chemie solcher Verbindungen keine prinzipiell verschiedenen Reaktionen zu erwarten waren, begnügten wir uns damit, gezeigt zu haben, dass solche Substanzen nach den gleichen Verfahren darstellbar sind wie andere Silylester starker Sauerstoffsäuren.

Tabelle 21 Analysen von Methylsilylbenzolsulfonaten, (erhalten durch Titration der bei der Hydrolyse entstehenden Benzolsulfonsäure oder durch gravimetrische Bestimmung der bei der Totaloxydation gebildeten Schwefelsäure).

	Einwaage (mg)	Auslauf (ml n/10 NaOH)	Auswaage (mg BaSO ₄)	% C ₆ H ₅ SO ₃ gef. ber.
(CH ₃) ₃ SiOSO ₂ C ₆ H ₅	112,9	4,90	-	68,23 68,25
(CH ₃) ₂ Si(OSO ₂ C ₆ H ₅) ₂	117,6	5,90	-	78,90 84,37
" "	178,1	-	214,3	81,03 84,37
CH ₃ Si(OSO ₂ C ₆ H ₅) ₃	195,18	-	252,2	87,0 89,6

Schon der Umfang des Kapitels über die Alkylsilylester der Schwefelsäure und ihrer Derivate, der nur noch mit dem der Ester der Phosphorsäure verglichen werden kann, hat gezeigt, dass gerade die Chemie dieser Schwefelverbindungen zu dem meist bearbeiteten Arbeitsgebiet im Rahmen dieser Arbeit gehört. Wir haben deshalb einen Grossteil unserer eigenen Bemühungen auf dieses Gebiet konzentriert, weil es damit gelingen sollte, an einfachen, leicht zugänglichen Beispielen die Mannigfaltigkeit dieser Chemie zu studieren. Die Erfahrungen, die wir an diesen Beispielen sammeln konnten, kam uns bei Experimenten zur Untersuchung der Derivate anderer Elemente und bei der Auswahl der Methoden von Fall zu Fall bestens zustatten. Ein Beispiel dafür ist das folgende Kapitel über die Alkylsilylester der Selensäure.

IX. Alkylsilylester der Selensäure

Das Element Selen bildet in der Wertigkeitsstufe +6 eine starke zweibasige Sauerstoffsäure, die Selensäure H₂SeO₄. Diese Säure unterscheidet sich graduell nicht unwesentlich von der analogen Schwefelsäure. Der Hauptgrund für diese Unterschiede liegt in der vergleichsweise stark erhöhten Oxydationskraft des sechswertigen Selens. Diese äussert sich sogar in einer spontanen Zersetzung der H₂SeO₄ unter Abscheidung von Sauerstoff und niederwertigen Selenverbindungen, wenn man versucht, die Säure über 40% zu konzentrieren. Die freie Säure ist gar nicht zugänglich. Das ist insofern von Bedeutung, als sich eine Darstellung von Silylestern derselben aus H₂SeO₄ als nicht möglich erweist. Desgleichen zeigt das Anhydrid der H₂SeO₄, das Selentrioxyd SeO₃, beachtliche Instabilität. Das schwer zugängliche Präparat explodiert in Berührung mit organischen Stoffen schon bei relativ niedrigen Temperaturen. Damit verbot sich auch eine Umsetzung

des SeO_3 mit Alkylsiloxanen, während analoge Umsetzungen mit SO_3 leicht durchführbar waren.

Stabile Derivate der Selensäure, die in wasserfreier Form gut zu handhaben sind, findet man vor allem in den Salzen derselben, in den Selenaten. Aus diesem Grund gehen wir im folgenden bei unseren Umsetzungen immer von diesen aus, um Alkylsilylderivate der H_2SeO_4 darzustellen. Dieser Weg wird auch zur Darstellung von Alkylestern der Selensäure beschritten ¹⁰⁸.

1. Trimethylchlorsilan und Silberselenat

Trockenes, fein gepulvertes Silberselenat Ag_2SeO_4 reagiert schon bei Raumtemperatur in inerten organischen Lösungsmitteln mit äquimolaren Mengen Trimethylchlorsilan (Molverhältnis 1 : 2) in guten Ausbeuten nach der Gleichung:

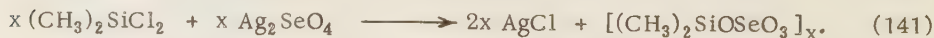


Der Bodenkörper des Ag_2SeO_4 wandelt sich fast vollständig in Silberchlorid um. Das gesuchte Silylselenat kann durch fraktionierte Vakuumdestillation der filtrierten Reaktionslösung in reiner Form erhalten werden. Als Lösungsmittel bewähren sich vor allem Benzol und Hexamethyldisiloxan, von denen letzteres den Vorzug hat, nicht zu schäumen. Um gute Ausbeuten zu erhalten, genügen bereits Reaktionszeiten von 1-2 Stunden, wenn dabei unter 25°C und gutem Feuchtigkeitsabschluss gearbeitet wird (Versuche 7, 8).

2. Dimethyldichlorsilan und Silberselenat

Auf grössere Schwierigkeiten bei der Erhaltung reiner Produkte stösst man bei Verwendung von Dimethyldichlorsilan an Stelle von Trimethylchlorsilan. Auch in diesem Falle reagieren die beiden Komponenten zwar genauso rasch und bei nahezu gleichen Bedingungen miteinander. Wird jedoch die vom abgeschiedenen Silberchlorid getrennte benzolische Lösung des Produkts am Vakuum vom Lösungsmittel befreit, so hinterbleiben farblose Kristalle des Produktes von nur unbefriedigender Reinheit (Tabelle 22). Das ist deshalb wenig günstig, weil sich zeigte, dass es keine Möglichkeit gibt, das Präparat nachträglich zu reinigen. Die Vakuumdestillation führt nur zur Zersetzung der Substanz und Versuche zur Umkristallisation blieben ebenfalls ohne Erfolg.

Es ist trotzdem nicht daran zu zweifeln, dass die beiden Komponenten in guten Ausbeuten nach der Gleichung 141 reagieren:



Das Präparat dürfte jedoch durch Anwesenheit von Siloxanbrücken an Stelle von $[\text{Si}-\text{SeO}_4-\text{Si}]$ -Brücken verunreinigt sein, was zu einem Absinken des Se-Gehalts

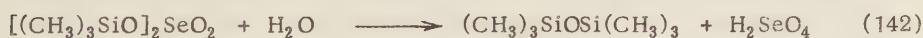
führt. Diese "Fehlstellen" lassen sich naturgemäss durch Kristallisation nicht entfernen. Sie entstehen entweder durch Reaktion des $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ mit Ag_2O (im Ag_2SeO_4) oder durch partielle Hydrolyse mit Spuren Feuchtigkeit (Versuch 9).

3. Eigenschaften der Alkylsilylselenate

Trimethylsilylselenat ist in reinem Zustand in Form schöner, weisser fächerförmiger Kristalle erhältlich, die bereits bei $29,5^\circ\text{C}$ scharf schmelzen. Diese farblose Schmelze kann beliebig oft rekristallisiert werden (was nicht bei allen Silylestern unbedingt der Fall war!). Der Ester destilliert unzersetzt und quantitativ bei $K_{p1} = 62^\circ\text{C}$.

Dimethylsilylselenat entsteht in Form farbloser, verklebter Kristalle als Rückstand bei der Darstellung aus Ag_2SeO_4 und $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ in inerten organischen Lösungsmitteln. Die Substanz zeigt ein unscharfes Schmelzintervall von $69-79^\circ\text{C}$. Sie ist auch im Hochvakuum nicht ohne Zersetzung destillierbar. Das ist insofern nicht verwunderlich, als schon der analoge Schwefelsäureester gerade noch an der Zersetzungsgrenze destillierbar war. Auch dieser Ester zeigte übrigens ein beträchtliches Schmelzintervall^{93,94}.

Die beiden Silylester der Selenensäure lösen sich gut und unzersetzt in trockenen organischen Lösungsmitteln wie Benzol, Methylenchlorid oder Tetrahydrofuran. Von Wasser werden sie augenblicklich hydrolysiert unter Bildung von Hexamethyldisiloxan und Selenensäure:



Die entstehende Selenensäure kann acidimetrisch titriert oder durch Überführung in elementares Selen bestimmt werden. Die auf diese Weise erhaltenen Werte gibt die nachstehende Tabelle.

Da das von uns erhaltene Dimethylsilylselenat nicht genügend rein war, hielten wir eine Molekulargewichtsbestimmung für nicht angebracht.

Tabelle 22 Analysenwerte von Methylsilylselenaten

Formel	Einwaage	Auslauf (ml n/10 NaOH)	Auswaage (mg Se)	% Se	
				gef.	ber.
$[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_2\text{SeO}_2$	183,8	12,50	-	26,85	27,29
" "	183,8	-	49,8	27,09	27,29
$[(\text{CH}_3)_2\text{SiOSeO}_3]_x$	84,2	7,50	-	35,17	39,25

4. Zur Existenz von Chlorselensäure-silylethern

Silylester der Chlorsulfonsäure waren nach verschiedenen Methoden leicht darstellbar. Es schien deshalb theoretisch denkbar, dass auch Chlorselensäureester darstellbar wären. Literaturstudien haben jedoch gezeigt, dass schon die freie Chlorselensäure noch nie fassbar gewesen ist und dass auch keine ihrer Derivate als stabil beschrieben werden konnten. Versuche in unserem Arbeitskreis zu diesem Thema haben das bisher bestätigt¹⁰⁹. Danach war es nicht mehr sinnvoll, nach Silylethern einer solchen HO_3SeCl zu suchen, sie haben mit Sicherheit die gleiche geringe Daseinswahrscheinlichkeit wie analoge Arsenverbindungen.

X. Alkylsilylester der Tellursäure

Das Element Tellur bildet in der Oxydationsstufe +6 nur eine monomere Sauerstoffsäure, die Orthotellursäure H_6TeO_6 . Diese Verbindung hat praktisch keinen Säurecharakter mehr und dementsprechend werden ihre Alkylderivate als "Hexa-alkoxytellur"-Verbindungen bezeichnet. Sie entstehen aus Diazomethan und H_6TeO_6 ¹¹⁰, und zeigen nicht den üblichen Estercharakter anderer Alkylderivate homologer Elemente. Die wenigen bekannten wirklichen Ester einer "Tellursäure" H_2TeO_4 ^{111, 112} dagegen sind nur in hochpolymerer, röntgenamorpher Form erhältlich und in ihren Eigenschaften nicht näher untersucht.

Naturgemäss waren auch für analoge Alkylsiloxo-Verbindungen des Tellurs keine anderen Ergebnisse zu erwarten. Falls solche Substanzen überhaupt zugänglich sein sollten, wären sie mit Sicherheit unter die Siloxo-Derivate der Elemente im "Übergangsgebiet" einzureihen. Die Grenze zwischen diesen Verbindungen und echten Silylethern verläuft demnach in der 6. Hauptgruppe zwischen Se und Te (S. 126). Die Verhältnisse beim Molybdän sind dagegen weit weniger leicht zu entscheiden (S. 92).

XI. Alkylsilylderivate des Fluors

Das erste Element der 7. Hauptgruppe des Periodensystems, das Fluor, ist wegen seiner extremen Stellung in der Elektronegativitätsskala nicht in der Lage, Sauerstoffsäuren zu bilden. Es ist weiterhin auch nicht fähig, irgendwelche Derivate zu bilden, in denen das Fluor in der Oxydationsstufe +7 vorliegt. Deshalb sind selbstverständlich auch keine Alkylsiliciumverbindungen des Fluors bekanntgeworden, in welchen dieses Element in einer höheren Oxydationsstufe als -1 vorkommt (Alkylfluorsilane).

Die zuletztgenannten Fluorderivate der Alkylsilane, die Alkylfluorsilane, sind seit langem bekannte Verbindungen. Es sind Vertreter für alle möglichen allgemeinen Formeln dargestellt worden, wie etwa R_3SiF , R_2SiF_2 und RSiF_3 , die sich

in ihren Eigenschaften gut den übrigen Alkylhalogensilanen angleichen. Es ist nur festzustellen, dass die Silicium-Fluor-Bindung durch besondere Festigkeit ausgezeichnet ist. Alkylfluorsilane lassen sich deshalb von allen Alkylhalogensilanen beispielsweise am wenigsten leicht verseifen oder anderen Solvolysen zugänglich machen.

Die erwähnten Alkylfluorsilane sind theoretisch als Silanolester der Fluorwasserstoffsäure HF aufzufassen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit, die nur den Silanolestern der Sauerstoffsäuren der Elemente zugedacht ist, wäre es daher nicht am Platze, diese Substanzen, was ihre Darstellung und ihre Eigenschaften anbelangt, eingehender zu behandeln. Es soll hier lediglich auf ihre Existenz und die zugehörige Literaturangabe in den Monographien über Silicone ⁴⁹ hingewiesen werden.

XII. Alkylsilylester der Perchlorsäure

Die den vorher kurz erwähnten Alkylfluorsilanen analogen Alkylchlorsilane von der allgemeinen Formel R_nSiCl_{4-n} ($R = \text{Alkyl}$) sind lange bekannte Verbindungen, die in neuerer Zeit grosse technische Bedeutung erlangt haben, da sie als Ausgangsmaterialien zur Darstellung von Siliconen verwendet werden. Es ist aus den schon öfter an anderer Stelle dieser Arbeit erläuterten Gründen nicht am Platze, sich im Rahmen dieser Arbeit diesen Verbindungen eingehender zu widmen.

Unser Interesse hat vielmehr der zweiten Reihe von Alkylsilylderivaten des Chlors zu gelten, nämlich den Alkylsilylestern der Überchlorsäure. Diese Überchlorsäure ist bekanntlich die stabilste Sauerstoffsäure des Chlors; es kommt ihr die Formel $HClO_4$ zu und das Chlor liegt in ihr in der Oxydationsstufe +7 vor. Die Alkylsilylderivate dieser Säure passen sich somit ausgezeichnet in das Schema der vorliegenden Arbeit ein. Es sei nebenbei darauf hingewiesen, dass von anderen (mittleren) Oxydationsstufen des Chlors keine Silylderivate darstellbar sind.

Solche Alkylsilylperchlorate sind erst im Jahre 1957 erstmals in einer kurzen Zuschrift von U. WANNAGAT und W. LEHR ¹¹³ beschrieben worden. Die Autoren berichteten darin von erfolgreichen Darstellungsversuchen für Alkylsilylperchlorate aus Silberperchlorat und Alkylhalogensilanen nach der allgemeinen Gleichung



Nach diesem Verfahren waren die einfachsten Vertreter der homologen Reihe der Trialkylsilylperchlorate in Form farbloser, destillierbarer Flüssigkeiten erhalten worden.

Von dieser Zuschrift abgesehen waren in der Literatur keine anderen Hinweise auf ähnliche Versuche aufzufinden. Lediglich C. EABORN ¹¹⁴ berichtete über die Umsetzung von Trialkylsilanen R_3SiH mit Silberperchlorat in absolutem Toluol, die jedoch nur zur Bildung von Silber, Wasserstoff und anderen Produkten führte.

Beobachtungen über die Anwesenheit von Silylperchloraten werden nicht erwähnt.

Die hier nur am Rande interessierende Darstellung von Siliciumperchlorat in Form seiner Additionsverbindung $\text{Si}(\text{ClO}_4)_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ durch M. SCHMEISSER ¹¹⁵ sei der Vollständigkeit halber ebenfalls angeführt.

In den letzten Wochen erschien von WANNAGAT und Mitarbeitern eine stark erweiterte Fassung der oben zitierten Zuschrift ¹¹⁶, in der über die Ergebnisse der Autoren, die in letzter Zeit nochmals überprüft und ergänzt worden sind, ausführlich berichtet wird. Die Darstellungsmethode nach obiger Gleichung, die die gewünschten Produkte in guten Ausbeuten liefert, wurde nicht geändert.

Die Autoren versuchen aber anschliessend mit verschiedenen Mitteln, die so gewonnenen Alkylsilylperchlorate in ihrem Aufbau, in der Polarität der einzelnen Bindungen und in ihrer Konstitution näher festzulegen.

Zu diesem Zweck wurde die Solvolyse der betreffenden Substanzen durch Wasser, Methanol und Ammoniak (WANNAGAT bezeichnet das als "Protolysen") näher untersucht. Aus den erhaltenen Solvolyseprodukten glauben die Autoren Hinweise auf den Bau der Trialkylsilylperchlorate zu bekommen. Es sollte letztlich entschieden werden, ob die genannten Substanzen als weitgehend polare "Salze" der Formel A, als "Säureanhydride" der Formel B oder als "Silanolester" der Formel C vorliegen:

$\text{R}_3\text{Si}^{\oplus} \text{ClO}_4^{\ominus}$	$\text{R}_3\text{Si} - \text{O} - \text{ClO}_3$	$\text{R}_3\text{SiO} - \text{ClO}_3$
A	B	C

Wir sind der Meinung, dass die durchgeführten Solvolysen lediglich eine Aussage über den Mechanismus dieser Vorgänge, nämlich eine bimolekulare nucleophile Substitution am Silicium, eine Aussage erlauben, nicht aber über den Bau der Ester. Weiter halten wir es für wenig sinnvoll, zwischen den obigen 3 Strukturen genau zu unterscheiden. Wir sind überzeugt, dass sich solche Grenzen nicht eindeutig ziehen lassen. Ein und dieselbe Substanz wird sich gegenüber verschiedenen Reaktionspartnern verschieden verhalten, so dass dieses Verhalten also weit mehr vom Reaktionspartner als von der ursprünglichen Grundstruktur bestimmt sein dürfte.

Wohl wäre eine solche Aufklärung über die Grundstruktur der Molekel von den Spektren derselben zu erwarten, doch ist deren Auswertung nach Angabe der Autoren durch ungünstige Überlagerungen der wesentlichen Banden sehr erschwert.

Wir werden auf einige hier angeschnittene Fragen in einem späteren Kapitel zurückkommen (vgl. S. 125).

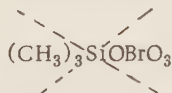
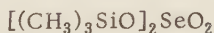
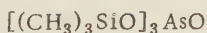
In den zitierten Arbeiten wird immer wieder auf die Gefährlichkeit von Trialkylsilylperchloraten hingewiesen. Es lässt sich deshalb leicht denken, dass Dialkylsilyl-bis-perchlorate $R_2Si(ClO_4)_2$ noch wesentlich gefährlicher und explosiver sein werden. Über die Versuche zu deren Darstellung, wurde bisher nichts berichtet. Da aus den umfangreichen Arbeiten WANNAGATs und seiner Mitarbeiter eine grössere Zahl von Reaktionen und Umsetzungen der Silylperchlorate bekannt sind, haben wir von einer weiteren Untersuchung der genannten Ester abgesehen. Eine solche wäre wegen der unangenehmen Eigenschaften der zu erwartenden Substanzen ohnehin wenig vielversprechend gewesen.

XIII. Alkylsilyl-Derivate des Broms

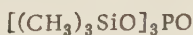
Vom nächsten Element der siebten Hauptgruppe des Periodensystems, dem Brom, sind wiederum wie beim Element Fluor nur Alkylsilylverbindungen bekannt, in denen das Brom in seiner tiefsten Oxydationsstufe -1 vorliegt. Diese Verbindungen, die Alkylbromsilane von der allgemeinen Formel R_nSiBr_{4-n} ($R = \text{Alkyl}$), lassen sich theoretisch als Alkylsilanolester der Bromwasserstoffsäure auffassen und stehen deshalb in gewisser innerer Beziehung zu den in der vorliegenden Arbeit behandelten Silylestern anorganischer Säuren. Die Chemie der Alkylbromsilane darf jedoch hier, wie bei den analogen Fluor- und Chlorverbindungen als bekannt vorausgesetzt werden.

Von den Sauerstoffsäuren des Broms sind bis jetzt keinerlei Alkylsilylderivate dargestellt worden. Auch Versuche hierzu sind uns nicht bekannt. Die extreme Oxydationskraft dieser Säuren verhindert wohl von vorneherein eine Stabilität solcher Substanzen unter normalen Bedingungen.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit hätte ein Alkylsilylester der zur Perchlorsäure analogen "Überbromsäure" besonders interessiert. Eine solche Überbromsäure ist, wie auch alle anderen Derivate des siebenwertigen Broms, nach unseren derzeitigen Kenntnissen nicht existent. Es ist deshalb auch sinnlos, nach einem Silylderivat einer solchen Säure zu suchen. Dadurch ist es nicht möglich, eine Verbindung zu erhalten, die als Schlussglied der folgenden homologen Reihe von Silylestern von Bedeutung gewesen wäre.



Von den Elementen der vorhergehenden Periode des Periodensystems sind, wie bereits gezeigt, dagegen sämtliche leicht zugänglich gewesen:



XIV. Alkylsilyl-Derivate des Jods und des Astatiums

Das auf das Brom folgende Jod bildet im Gegensatz zu diesem Element sehr wohl wieder Verbindungen, in denen es siebenwertig vorliegt und schliesst sich demnach wieder mehr dem vorher besprochenen Element Chlor an. So sind verschiedene Sauerstoffsäuren des Jods in der Oxydationsstufe +7 bekannt, die sich im wesentlichen durch ihre unterschiedliche Hydratation voneinander unterscheiden.

Während eine grössere Zahl von Salzen dieser Überjodsäuren seit vielen Jahren als leicht zugängliche Verbindungen beschrieben sind, liegen über irgendwelche Ester dieser Säuren fast keine näheren Literaturangaben vor. Dies gilt sowohl für Alkyl- und Aryl-, als auch für die hier speziell bedeutsamen Silylester.

Erst WANNAGAT ¹¹⁶ erwähnt in seiner bereits zitierten Arbeit über Alkylsilyl-perchlorate einige Versuche zur Darstellung von Trialkylsilyl-perjodaten. Die Autoren haben zu diesem Zweck wasserfreies Silberperjodat mit Trialkylchlor-silanen zur Reaktion gebracht. Als Reaktionsmedium für diese Umsetzung, die nach der Gleichung



verlaufen sollte, diente wasserfreies Benzol. Solche Versuche haben jedoch auch bei langen Reaktionszeiten (mehrere Tage auf der Schüttelmaschine) nicht zum Erfolg geführt. Diese Tatsache wird auf die vollkommene Unlöslichkeit des eingesetzten Silbersalzes zurückgeführt.

Die (hier nicht erfolgreiche) Methode mit dem Silbersalz der anorganischen Säure war auch bei unseren Versuchen meist der einfachste Weg zur Darstellung solcher Silylester. Da ein Anhydrid der Überjodsäure sowie auch die Säure selbst nicht in wasserfreier Form zugänglich sind, und da diese Substanzen überdies eine beachtliche Oxydationskraft gegenüber organischen Resten zeigen sollten, waren andere Möglichkeiten zur Darstellung von Alkylsilylperjodaten nicht gegeben.

Alkylsilylderivate des Jods in einer niedrigeren Oxydationsstufe als +7 waren im Rahmen dieser Arbeit nicht von unmittelbarem Interesse. Solche Verbindungen sind, abgesehen von den Alkyljodsilanen mit Jod in der Oxydationsstufe -1, ebenfalls nicht bekannt. Die zuletzt erwähnten Alkyljodsilane, die Silanolester der Jodwasserstoffsäure entsprechen in ihren Eigenschaften ganz den übrigen Alkylhalogensilanen mit negativem Halogen. Diese Substanzen sind lange bekannt und an anderer Stelle mehrfach beschrieben ⁴⁹.

Über die Chemie des letzten Halogens, des Astatiums, ist vergleichsweise wenig bekannt und überdies ist weder das Element selbst noch seine Verbindungen auf normalem Wege in präparativen Mengen zugänglich. Die Beschäftigung mit der

Chemie von Alkylsilylverbindungen dieses Elements war uns deshalb von vorneherein unmöglich.

Glücklicherweise aber waren unsere Versuche bei dem im Periodensystem an derselben Stelle stehenden Nebengruppenelement, dem Rhenium, recht erfolgreich, so dass sich aus diesen Ergebnissen vergleichende Betrachtungen anstellen lassen. (Vgl. S. 96).

XV. Alkylsilylester von Vanadinsäuren¹⁰⁰

Zu Beginn unserer Untersuchungen über Alkylsilylester anorganischer Sauerstoffsäuren lagen keine Veröffentlichungen über Silylester von Säuren der Nebengruppenelemente vor. Wir haben uns daher, um einige Anhaltspunkte für die Eigenschaften der zu erwarteten Verbindungen zu bekommen, mit den Literaturangaben über die analogen Alkylester der Vanadinsäuren beschäftigt.

Vanadin bildet in seiner stabilsten Wertigkeitsstufe +5 nur eine monomere Vanadinsäure, die Orthovanadinsäure H_3VO_4 . Die polymeren Polyvanadinsäuren leiten sich durch Kondensation von dieser Säure ab. Die grösste Bedeutung von diesen Kondensationsprodukten kommt der Metavanadinsäure $(HVO_3)_x$ zu. Diesen Gegebenheiten entsprechend, sind bisher auch fast ausschliesslich nur Alkylderivate der Orthovanadinsäure und der Metavanadinsäure bearbeitet worden.

Die erste umfassendere Arbeit über Alkylvanadate stammt von W. PRANDTL¹¹⁷ aus den hiesigen Laboratorien. Neben einer Reihe von niederen Alkylvanadaten beschreibt er auch ein tert.-Butylvanadat $[(CH_3)_3C]_3VO_4$, eine farblose kristalline Verbindung vom Fp 45-47°C. Diese Tatsache war insofern bemerkenswert, als alle übrigen Alkylvanadate gelb gefärbte, instabile Flüssigkeiten waren. Wir glaubten daraus schliessen zu können, dass auch für die darzustellende homologe Siliciumverbindung recht stabile Eigenschaften zu erwarten waren und dass diese farblos sein sollte. Diese Erwartungen wurden später bestätigt. Genauere Angaben über Metavanadate fanden sich, von der erwähnten Arbeit PRANDTLs abgesehen, bei einigen Publikationen von K.F. JAHR¹¹⁸, aus denen zu entnehmen war, dass Alkylpolyvanadate meist feste, polymere und gefärbte Substanzen darstellen, was sicher auch für die Silylmetavanadate zu erwarten war. Schliesslich erschien erst später, als wir bereits einige der unten beschriebenen Vanadinderivate dargestellt hatten, eine Arbeit aus der Schule M.G. WORONKOWS^{119,120}, in der die Umsetzung von Alkylalkoxysilanen mit Vanadinoxichlorid benützt wird, um Alkylorthovanadate darzustellen. Bei dieser Reaktion entstehen, in Einklang mit unseren Untersuchungen beim Phosphoroxichlorid, keine Alkylsilylvanadate.

1. tris-Trimethylsilylvanadat (Trimethylsilylorthovanadat)

Zur Darstellung des tris-Trimethylsilylvanadats, des einfachsten Grundgliedes der Alkylsilylorthovanadate, versuchten wir auf präparativ möglichst einfachen Wegen

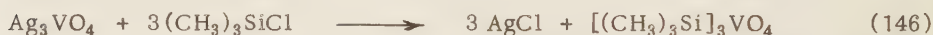
zum Erfolg zu kommen. Deshalb sollte von leicht zugänglichen Ausgangsmaterialien her, z.B. von Vanadinpentoxyd oder Salzen der Vanadinsäure und von Siloxanen und Chlorsilanen, eine Möglichkeit gefunden werden, um zu den gesuchten Verbindungen zu kommen. Beide Verfahren, nämlich die Reaktion von Trimethylchlorsilan mit Silbervanadat und die Umsetzung von Vanadinpentoxyd mit Hexamethyldisiloxan, lieferten tatsächlich brauchbare Methoden.

a. Silberorthovanadat und Trimethylchlorsilan

Die Umsetzung von Silberorthovanadat mit Trimethylchlorsilan in inerten organischen Lösungsmitteln ist die für den Laboratoriumsgebrauch einfachste Methode zur Darstellung von $[(CH_3)_3Si]_3VO_4$. Das dazu benötigte Silbervanadat ist nach sehr alten Verfahren in kurzer Zeit und in guter Reinheit darstellbar¹²¹⁻¹²³. Es ist selbstverständlich nötig, das Präparat scharf zu trocknen, da das erwartete Produkt extrem hydrolyseempfindlich ist (s. u.).

Als Lösungsmittel haben sich für obige Reaktion wasserfreies Methylenchlorid oder Benzol am besten bewährt. Letzteres hat den Nachteil, mit den meisten Silylestern stark schäumende Lösungen zu bilden, so dass die Aufarbeitung erschwert wird, wenn auch die Reaktion in Benzol recht gut abläuft.

Der Verlauf der Reaktion

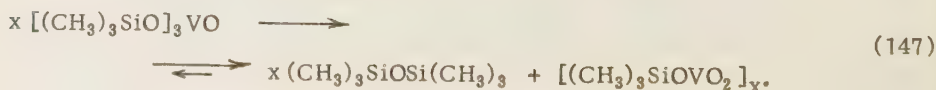


ist optisch leicht zu verfolgen, da sich die braune Farbe des Bodenkörpers (Silbervanadat) immer mehr aufhellt und die schmutzigweiße Farbe sowie die Beschaffenheit des Silberchlorids annimmt. Wie leicht erklärlich, kann die Umsetzung wegen ihres heterogenen Charakters nicht quantitativ verlaufen. Der Bodenkörper enthält am Ende der Reaktion immer noch gewisse Mengen an Silbervanadat, abhängig vom mechanischen Verteilungsgrad des Ausgangsmaterials und von Reaktionsdauer und Reaktionsführung.

Die Ausbeuten der Reaktion liegen am besten, wenn Reaktionszeiten von 3-4 Stdn. nicht überschritten und die Reaktionstemperaturen unter 12°C gehalten werden (Versuch 10, 11).

Bei verschiedenen Versuchen wurden jeweils zwischen 7 und 9% des eingesetzten Ag_3VO_4 zurückgewonnen. Die Rohausbeuten der Reaktion liegen also um 90% d.Th.

Das reine Produkt wird nach Abtrennung des Rückstands und des Lösungsmittels durch Vakuumdestillation als farblose Flüssigkeit in Reinausbeuten von 30-50% d.Th. isoliert. Der Rest des Silylorthovanadats zerfällt bei der Destillation in rotbraune Silylmetavanadate und Siloxan:



b. Vanadinpentoxyd und Hexamethyldisiloxan

Die vorstehende Bildungsgleichung des Trimethylsilylmetavanadats aus Trimethylsilylorthovanadat sollte theoretisch auch umgekehrt verlaufen können. Vanadinpentoxyd und Hexamethyldisiloxan sollte mit Silylorthovanadat im Gleichgewicht stehen. Jedenfalls sind die analogen Reaktionen bei den Säureanhydriden der Phosphorsäure, der Arsensäure, der Schwefelsäure und der Chromsäure durchführbar und es wäre damit verwunderlich, wenn eine Bildung des Silylorthovanadats nach der Gleichung:



nicht möglich wäre.

Wir haben deshalb trockenes, käufliches Vanadinpentoxyd mit wasserfreiem Hexamethyldisiloxan im Überschuss längere Zeit erhitzt und die über ungelöst gebliebenem V_2O_5 erhaltene farblose Lösung durch Vakuumdestillation aufgearbeitet. Dabei entstanden tatsächlich geringe Mengen eines farblosen Destillats von Silylorthovanadat.

Die Ausbeuten der Reaktion lagen jedoch auch bei langen Reaktionszeiten (mehrere Tage bei 100°C) immer unter 10% d.Th., bezogen auf eingesetztes V_2O_5 . Das Produkt zeigte die gleichen Eigenschaften wie die aus Silbervanadat erhaltenen Substanzen (Versuch 20).

c. Vanadinpentoxyd und Trimethylsilanol

Die beiden unter a. und b. angegebenen Methoden zur Darstellung von Silylvanadaten waren bereits veröffentlicht, als auch von russischen Arbeitskreisen neue Darstellungsmöglichkeiten für solche Verbindungen in der Literatur zugänglich wurden.

M.G. WORONKOW und seine Mitarbeiter vom Leningrader Silicatforschungsinstitut benützten die Umsetzung von Vanadinpentoxyd mit Trimethylsilanol nach der Gleichung



zur Darstellung von Trimethylsilylorthovanadat und entfernen das als Nebenprodukt entstehende Wasser durch azeotrope Destillation mit Benzol, wodurch das Gleichgewicht laufend nach rechts verschoben wird¹²⁴⁻¹²⁶. Das resultierende Produkt entspricht in seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften den von uns beschriebenen Substanzen (s. u.).

d. Vanadinoxchlorid und Natriumtrimethylsilanolat

Zwei verschiedene russische Arbeitskreise (Leningrad und Moskau) haben zur gleichen Zeit auch die Umsetzungen von Vanadinoxchlorid mit Alkylsilanolaten untersucht und so nochmals eine präparative Methode zur Darstellung von Silyl-orthovanadaten gefunden:



Es ist offensichtlich, dass dieser Darstellungsweg der umständlichste und mühevollste der bisher aufgeführten Wege ist ¹²⁵⁻¹²⁷. Wir stellten mit Verwunderung fest, dass bei dieser Reaktion keine der Zwischenstufen (Chlorvanadinsäuresilylester) gefasst wurde. Wir hatten auf ganz anderem Wege die beiden möglichen Chlorvanadinsäuresilylester in guten Ausbeuten erhalten, so dass die Existenz solcher Verbindungen als gesichert angesehen werden darf. Schliesslich gab auch die Stabilität von Halogensulfonsäuresilylestern und Chlorphosphorsäuresilylestern (vgl. S. 23) einen Hinweis auf die zu erwartenden Eigenschaften solcher Substanzen.

e. Eigenschaften des tris-Trimethylsilylvanadats

Wie wir bei unseren eigenen Versuchen feststellen konnten und wie aus den Literaturangaben der russischen Arbeiten zu entnehmen war, entsteht Trimethylsilylorthovanadat nach allen geschilderten Darstellungsmethoden als eine farblose, leicht bewegliche und destillierbare Flüssigkeit. Der Ester ist thermisch recht stabil, so dass er bei vorsichtigem Arbeiten sogar unter Normaldruck bei ca. 230°C noch unzersetzt destillierbar war. Als weitere Siedepunkte wurden 100°C/9.5 Torr, 52-53°C/0.5 Torr und 120°C/18 Torr ¹²⁴ gefunden, den Schmelzpunkt bestimmten wir zu Fp -18.5°C, den Brechungsindex zu $n_D^{18} = 1.4578$.

Tabelle 23 Analysenwerte des Trimethylsilylorthovanadats
 $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_3\text{VO}$, Molgew. 334, 44

Einwaage (mg)	Auslauf (ml n/10 J ₂)	% V	
		gef.	ber.
325,0	10,1	15,83	15,23
280,7	8,5	15,43	15,23

Der Vanadinsäuresilylester ist gut löslich in den gebräuchlichen trockenen organischen Lösungsmitteln. Wasser und andere protonenaktive Lösungsmittel solvolytisieren die Verbindung augenblicklich. Die Hydrolyse verläuft in einem Überschuss von Wasser nach der Gleichung



und führt zur Bildung von Polyvanadinsäuren und Trimethylsilanol bzw. Hexamethyldisiloxan. Diese Reaktion lässt sich gut zur Analyse des Esters verwenden, da die entstehende Vanadinsäure sich leicht oxydimetrisch titrieren lässt⁸⁵.

Vanadinsäuresilylester sind auch schon gegen Spuren Wasser extrem empfindlich und haben die Eigenschaft, sich bei Einwirkung von Feuchtigkeit tief rot zu färben. Es lässt sich so jeweils sofort feststellen, wenn ein Präparat unsachgemäss verschlossen oder ein Lösungsmittel nicht absolut trocken ist.

Mit diesen Eigenschaften schliessen sich die neuen Verbindungen gut an die der schon länger bekannten Alkylvanadate an und lassen erwarten, dass sie zu mannigfaltigen Verwendungszwecken und zu theoretischen Überlegungen dienlich sind. Die angeführten russischen Autoren haben indessen auch einige homologe Vertreter isoliert und ihre Ergebnisse bestätigen die Annahme, dass sich diese nicht prinzipiell, sondern nur graduell vom Grundglied unterscheiden.

2. Dichlorvanadinsäuretrimethylsilylester¹⁰⁰

Nachdem es gelungen war, die reinen Silylester der Orthovanadinsäure zu isolieren, versuchten wir sofort, auch Silylester von Chlorvanadinsäuren zu synthetisieren. (Über Brom- und Jodvanadinsäuren sind keinerlei Angaben zu finden, Fluorvanadinsäuren eignen sich auf Grund ihrer unangenehmen Eigenschaften nicht zu normalen chemischen Experimenten.) Solche Verbindungen sollten Nebengruppenanaloge der Chlorphosphorsäurederivate sein, über die bereits auf S. 23 ausführlich berichtet wurde.

a. Vanadinoxchlorid und Hexamethyldisiloxan

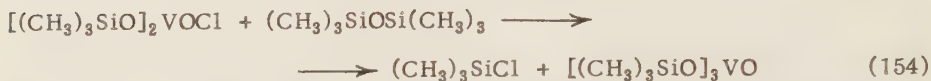
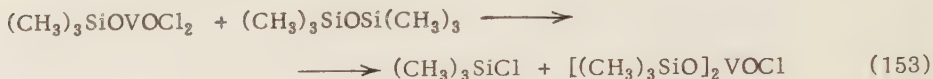
Wir bemühten uns, auch bei den Darstellungsversuchen für Chlorvanadinsäurederivate von möglichst einfachen Substanzen auszugehen und haben deshalb käufliches Hexamethyldisiloxan und leicht zugängliches Vanadinoxchlorid zur Umsetzung gebracht:



Bei einem solchen Ansatz, in dem äquimolare Mengen Hexamethyldisiloxan und Vanadinoxchlorid zusammen erhitzt wurden, beobachteten wir ein rasches Absinken des Siedepunktes des Gemischs unter die anfängliche Rückflusstemperatur von 100°C. Qualitative Untersuchungen bestätigten die Annahmen, dass Reaktion eingetreten war unter Bildung von Trimethylchlorsilan und Chlorvanadinsäuresilylestern.

Dementsprechend haben wir, um die Substitution der Halogene im Vanadinoxchlorid nicht auf der ersten Stufe zum Stillstand zu bringen, die Menge des eingesetzten Hexamethyldisiloxans auf das Dreifache erhöht. Dieser Ansatz, im

Molverhältnis Siloxan : Vanadinoxychlorid = 3 : 1 sollte nun nicht nur die Produkte der Primärreaktion (Gl. 152), sondern auch die der beiden Folgereaktionen ergeben:



Die Aufarbeitung des Gemischs nach einer Reaktionszeit von 2mal 3 Stdn. bei 120-130°C Badtemperatur zeigte, kurz zusammengefasst, folgende Zusammenhänge:

Wird VOC_2Cl_3 mit der dreimolaren Menge Hexamethyldisiloxan längere Zeit am Rückfluss gekocht, so entstehen Trimethylchlorsilan und Chlorvanadinsäuresilyl-ester in einer Menge von etwa 85% d.Th., berechnet auf die einmalige Substitution nach Gl. 152. Die Reaktion kommt also zu einem Gleichgewicht und läuft nicht sofort über die anderen Stufen zu mehrfacher Substitution weiter. Hauptprodukt ist der Dichlorvanadinsäuretrimethylsilylester, dessen genaue Menge wegen der Schwierigkeiten bei einer vollkommenen Abtrennung der anderen Substitutionsprodukte nicht immer bestimmt werden kann.

Die Reaktion lässt sich aber in dem Augenblick weiterführen und zu wesentlich höheren Ausbeuten bringen, wenn das entstandene Trimethylchlorsilan entfernt und das Gleichgewicht damit gestört wird. Dieser Sachverhalt ähnelt den Verhältnissen bei der Reaktion von Phosphoroxychlorid mit Siloxan, wie er auf S. 25 geschildert wurde.

Um diese Tatsachen auszunützen, haben wir aus den Reaktionsgemischen von VOC_2Cl_3 und Siloxan jeweils das entstandene Chlorsilan abdestilliert und daraufhin erneut Siloxan zugesetzt. Auf diese Weise werden bei einem endgültigen Molverhältnis von $\text{VOC}_2\text{Cl}_3 : (\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3 = 4,5 : 1$ nach 1 Tag Reaktionsabläufe von 160% d.Th. festgestellt, wenn man eine dreimalige Substitution des VOC_2Cl_3 (als einen 300proz. Ablauf) als Bezugsgrösse annimmt.

Bei einem solchen mehrstufigen Ablauf lässt sich die entstandene Menge Trimethylchlorsilan und damit die Rohausbeute der gesuchten Produkte berechnen. Es gelingt jedoch nicht, die gleichzeitig gebildeten Chlorvanadinsäureester quantitativ zu isolieren. Die Ausbeuten an diesen Verbindungen liegen jeweils tiefer. Der Grund für diese Tatsache ist in der Zersetzlichkeit der betreffenden Ester zu suchen, die sich in einem mehr oder minder grossen Kondensationsbestreben äussert. Es werden deshalb bei jedem Ansatz neben flüssigen und destillierbaren Orthoestern auch beträchtliche Mengen fester, roter und nichtflüchtiger Polymerer gefunden.

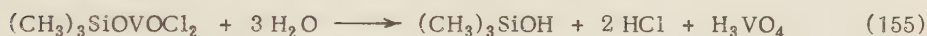
Über ihre Zusammensetzung und mögliche Entstehung wird weiter unten berichtet. Die Ausbeuten und die genaueren Einzelheiten der besprochenen Reaktion werden im Versuchsteil angegeben (Versuch 60, 61).

b. Eigenschaften des Dichlorvanadinsäuretrimethylsilylesters

Dichlorvanadinsäuretrimethylsilylester wird präparativ am besten dargestellt, indem Hexamethyldisiloxan und Vanadinoxchlorid im Molverhältnis 3 : 1 zur Reaktion gebracht werden. Dabei entsteht der Ester fast ohne Nebenprodukte in Ausbeuten von 56% d.Th., bezogen auf Gl. 152 (Versuch 60).

$(\text{CH}_3)_3\text{SiOVOC}_2$ ist eine gelbe, leicht bewegliche und klare Flüssigkeit, die an feuchter Luft stark raucht und sich in kurzer Zeit intensiv rot färbt. Es kann durch Vakuumdestillation leicht gereinigt werden und zeigt dann die physikalischen Konstanten: $F_p -39^\circ\text{C}$, $K_p 35-36^\circ\text{C}$, $n_D^{20} = 1,5186$.

Der Ester wird in einem Überschuss Wasser augenblicklich unter Bildung von Vanadinsäuren, Chlorwasserstoff und Silanol bzw. Siloxan hydrolysiert. Die nach der Gleichung



entstandene Vanadinsäure kann leicht oxydimetrisch, das gebildete Chlorid argentometrisch titriert werden. Auf diese Weise wurden gute Analysenwerte für den Gehalt an Vanadin und Chlor erhalten (vgl. Tabelle 24).

In trockenen organischen Lösungsmitteln ist die Verbindung ohne Zersetzung gut löslich, von Alkoholen wird sie rasch solvolysiert zu tiefgelben alkoholischen Lösungen von Alkylvanadaten, Alkoxysilanen und Chlorwasserstoff.

Tabelle 24 Analysenwerte des Trimethylsilyldichlorvanadats,
 $(\text{CH}_3)_3\text{SiOVOC}_2$, Molgew. 227,026.

Einwaage (mg)	Auslauf (ml n/10 AgNO_3)	Auslauf (ml n/10 I_2)	% V		% Cl	
			gef.	ber.	gef.	ber.
379,6	-	16,46	22,09	22,44	-	-
223,2	18,97	-	-	-	30,07	31,23
274,8	-	11,82	21,92	22,44	-	-
350,8	31,00	-	-	-	31,34	31,23
531,5	-	22,73	21,80	22,44	-	-

3. Chlorvanadinsäure-bis-Trimethylsilylester

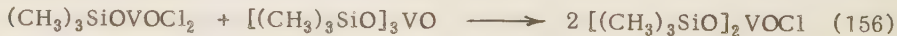
Bei der im vorhergehenden Kapitel beschriebenen Umsetzung von Vanadinoxychlorid mit Hexamethyldisiloxan entsteht neben dem Dichlorvanadinsäureester auch das nächste Substitutionsprodukt des VOCl_3 , nämlich der Chlorvanadinsäureester $\text{ClVO}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_2$ (s. Gl. 153, S. 80).

Diese Annahme wurde hergeleitet aus der bei der Reaktion gefundenen Menge Trimethylchlorsilan, welche weit über eine einfache Substitution des VOCl_3 hinausgeht. Des weiteren wurden auch jeweils gelbe Destillate mit Siedepunkten über 40°C bei 1 Torr erhalten, deren Analysenwerte (Tab. 25) in guter Näherung den für obigen Ester berechneten Werten entsprachen. Es war jedoch trotz mehrmaliger Reinigungsversuche durch fraktionierte Destillation nicht möglich gewesen, den höher siedenden Ester in der gleichen Reinheit zu fassen, wie den Dichlorvanadinsäureester. Wir hatten zwar insoweit Erfolg, als wir den anfänglich innerhalb eines grossen Intervalls schwankenden Siedepunkt bis zur Siedekonstanz bei K_p $52-53^\circ\text{C}/1$ Torr verbessern konnten. Auch mit diesem Produkt blieben aber Kristallisationsversuch in flüss. Luft ohne Erfolg, da der Ester nur glasig erstarrte. Wir führen diesen Mangel auf immer noch vorhandene Verunreinigungen zurück, da auch die Analysenwerte noch nicht ganz befriedigten. (Es ist in der Literatur vielfach berichtet worden, dass Alkylsilylester vieler Säuren zu hartnäckiger Unterkühlung neigen und oft in ganz reinem Zustand nicht zur Kristallisation zu bringen sind.)

Da es möglich gewesen wäre, dass nur die beschriebene Umsetzung zu unreinen Produkten führt, haben wir noch weitere Methoden zur Darstellung des Esters untersucht. Von diesen führte die erste überhaupt nicht zum gewünschten Ester, die zweite ergab ebenfalls nur verunreinigte Präparate.

a. Trimethylsilylorthovanadat und Dichlorvanadinsäuretrimethylsilylester

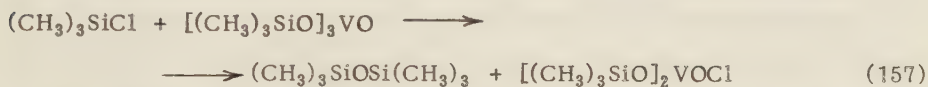
Es sollte theoretisch möglich sein, den reinen Silylester der Orthovanadinsäure und den Silylester der Dichlorvanadinsäure zum Chlorvanadinsäuresilylester zu komproportionieren:



Wir haben deshalb die reinen Komponenten in äquimolaren Mengen bei $60-80^\circ\text{C}$ einige Stunden zur Reaktion angesetzt und anschliessend eine Trennung der Produkte durch fraktionierte Vakuumdestillation versucht. Wir stiessen hierbei jedoch auf die gleichen Schwierigkeiten bei der Trennung. Nach mehrmaliger Fraktionierung wurden zwar Produkte erhalten, die in ihrem Siedepunkt den früher erhaltenen entsprachen, ihre Analysenwerte aber waren keineswegs zufriedenstellender als dort (vgl. Tab. 25). Auch aus diesem Versuch war zu schliessen, dass der gesuchte Ester mit den beiden anderen azeotrope Gemische bildet, deren Trennung mit gewöhnlichen Mitteln nicht zu erreichen ist (Versuch 80).

b. tris-Trimethylsilylvanadat und Trimethylchlorsilan

Bei einem Ansatz zur Darstellung von tris-Trimethylsilylvanadat aus Trimethylchlorsilan und Silbervanadat hatten wir beobachtet, dass dann, wenn das Chlorsilan von Anfang an im Überschuss auf das Silbervanadat einwirken kann, keine farblose, sondern eine gelbe Lösung entsteht, die bei der Aufarbeitung chlorhaltige Vanadinsäureester liefert. Diesen Befund erklärten wir in der Rückreaktion von Chlorsilan mit bereits gebildetem Silylorthovanadat nach der Gleichung

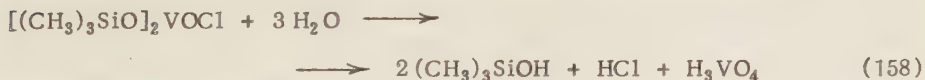


Dieser Vorgang ist gleichzeitig nur die Umkehrung der Bildungsweise von Silylorthovanadat nach der Gl. 154, S. 80.

Wir haben deshalb tris-Trimethylsilylvanadat mit einem Mol Trimethylchlorsilan zur Umsetzung gebracht und dabei eine Gelbfärbung des Reaktionsgemisches in Methylenchlorid beobachtet. Nach einer Reaktionsdauer von 3 Stdn. unter Rückfluss des Methylenchlorids wurde rektifiziert. Mehrmalige Fraktionierung im Vakuum ergab schliesslich eine Fraktion von Kp 52-54°C/0,5 Torr, deren Analysenwerte annähernd den berechneten Werten für $\text{ClVO}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_2$ entsprachen. Auch dieses Präparat war nicht kristallisierbar und konnte durch weitere Fraktionierung nicht verbessert werden (Versuch 79).

c. Eigenschaften des $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_2\text{VOCl}$

Chlorvanadinsäure-bis-Trimethylsilylester ist eine stark gelb gefärbte bewegliche Flüssigkeit vom Kp 52-53°C/1 Torr, die an feuchter Luft stark raucht und sich dabei intensiv rot färbt. Von einem Überschuss Wasser wird sie augenblicklich zu Vanadinsäure, Chlorwasserstoff und Silanol bzw. Siloxan hydrolysiert:



Die anschliessende Bestimmung der H_3VO_4 und HCl ermöglicht eine einfache quantitative Analyse der Verbindung.

Tabelle 25 Analysenwerte des bis-Trimethylsilyl-chlorvanadats, $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_2\text{VOCl}$, Molgew. 280,73

Einwaage (mg)	Auslauf (ml n/10 AgNO_3)	Auslauf (ml n/10 I_2)	% V		% Cl	
			gef.	ber.	gef.	ber.
229,4	-	8,09	17,97	18,15	-	-
573,2	-	20,82	18,50	18,15	-	-
216,4	8,4	-	-	-	13,76	12,63

Bei der Destillation des Esters beobachtet man oberhalb einer Badtemperatur von 75-80°C Zersetzung des Esters unter Abscheidung rotbrauner polymerer Produkte und Bildung von Trimethylchlorsilan und Hexamethyldisiloxan. Häufig wird auch Vanadinoxchlorid unter den Zersetzungsprodukten gefunden. Von allen beschriebenen Silylvanadinsäureestern ist $[(CH_3)_3SiO]_2VOCl$ damit die mit Abstand am wenigsten stabile Substanz. Wir führen deshalb auch die Tatsache, dass sie nur schwer rein zu erhalten ist, auf diese spontane Zersetzung zurück, die sicher auch bei Raumtemperatur langsam vor sich gehen wird. Die Zusammensetzung und die wahrscheinliche Bildung der genannten Polymeren wird weiter unten behandelt.

Die beträchtliche Instabilität des Silylesters der Chlorvanadinsäure steht in Einklang mit der Tatsache, dass wir trotz verschiedener Versuche den Silylester der Chlorphosphorsäure überhaupt nicht isolieren konnten (S. 31). Dort waren jeweils nur seine Zerfallsprodukte erhältlich, deren Zusammensetzung wiederum weitgehend den nachstehend beschriebenen Substanzen entspricht (S. 85).

4. Polymere Alkylsilylvanadate

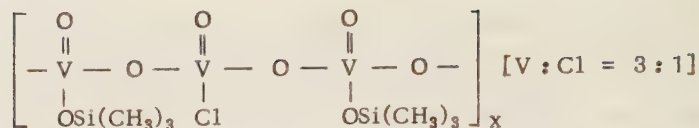
Bei der fraktionierten Destillation von Chlorvanadinsäuresilylestein hinterbleiben jeweils rotbraune feste Rückstände, deren Eigenschaften mit der Temperatur, bei der sie gewonnen werden, stark variieren.

Sie zeigen ein eigenartiges Verhalten: So verbrennen sie, in die Flamme gebracht, mit heller Flamme unter Entwicklung dunkler Aschenflocken und weisser Nebel und hinterlassen dunkle Metalloxyde als Rückstand. In Wasser gebracht, zeigen sie eine Art Kamphertanz, d.h. sie bewegen sich rasch an der Wasseroberfläche hin und her, ohne sich merklich zu lösen. An der Luft entwickeln sie langsam Chlorwasserstoff und verwittern zu glasigen roten Massen.

Bei Badtemperaturen unter 100°C erhaltene glasige Polymere zeigen bei der quantitativen Analyse einen Chlor- und Vanadin^V-Gehalt im molaren Verhältnis. (Tab. 26). Bei der Hydrolyse wird eine leichtere Schicht von Hexamethyldisiloxan gebildet, die leider nicht quantitativ bestimmt werden kann. Sie zeigt andererseits aber, dass in den Polymeren unveränderte Trimethylsiloxy-Gruppen enthalten sind.

Tabelle 26 Analysenwerte des Kondensationsprodukts aus Trimethylsilylchlorvanadaten bei der Zersetzungstemperatur $\sim 100^\circ C$.

Einwaage (mg)	Auslauf (ml n/10 $AgNO_3$)	Auslauf (ml n/10 J_2)	% V gef.	% Cl gef.	V : Cl
162,7	5,00	-	-	10,9	1,03 : 1
179,9	-	5,71	16,2	-	



Chlorfreie polymere Silylmetavanadate entstehen bei der Kondensation des Trimethylsilylorthovanadats bei höheren Temperaturen unter Abspaltung von Hexamethyldisiloxan. Dieser Vorgang wurde bereits auf S. 76 in Gl. 147 formuliert und bedarf keiner näheren Erläuterung. Die erhaltenen braunen und hydrolyseempfindlichen Polymeren erreichen selten eine definierte Zusammensetzung, da sie letztlich auch unter Siloxanspaltung gleich in Vanadinpentoxyd übergehen können.

XVI. Alkylsilanolester der Chromsäure ¹²⁸

Das erste Element der 6. Nebengruppe des Periodensystems, das Chrom, bildet in seiner Oxydationsstufe +6 die stabile Chromsäure und deren Kondensationsprodukte, die Dichromsäure sowie das zugehörige Säureanhydrid. Die genannten Säuren H_2CrO_4 und $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ sind starke Säuren und sind in der Lage, sowohl Salze als auch Ester zu bilden.

Die Alkyl- und Arylester der Chromsäure sind eine verhältnismässig wenig bearbeitete Verbindungsklasse. Der Grund dafür ist in ihren teilweise wenig angenehmen Eigenschaften zu suchen: Die starke Oxydationskraft des sechswertigen Chroms führt schon bei milden Bedingungen zu einer innermolekularen Oxydation organischer Reste. (Diese Tatsache wird, wie hinlänglich bekannt, häufig dazu benützt, organische Verbindungen partiell zu oxydieren.)

Es war daher anzunehmen, dass auch Alkylsilylchromate, über die bisher nichts bekannt geworden war, unter gewissen Bedingungen einer solchen Autoxydation unterliegen würden. Diese Annahme wurde durch unsere Experimente bestätigt; es war jedoch durchaus möglich, Trimethylsilylchromat, als Grundvertreter der homologen Reihe, in reiner Form zu isolieren und kurz zu beschreiben.

1. Trimethylsilyl-chromat

Alkylchromate werden häufig dargestellt durch die Reaktion von Chromsäureanhydrid mit den entsprechenden Alkoholen ¹²⁹⁻¹³². H. WIENHAUS und W. TREIBS ¹²⁹ haben nach dieser Methode schon 1914 ein tert. Butylchromat synthetisiert. Dem entsprechend haben wir versucht, die siliciumanaloge Verbindung aus Chromsäureanhydrid und Hexamethyldisiloxan zu erhalten.

a. Chromsäureanhydrid und Hexamethyldisiloxan

Chromtrioxyd CrO_3 reagiert bei Zimmertemperatur nicht mit wasserfreiem Hexamethyldisiloxan. Erst beim Erwärmen des Gemisches unter Rückfluss bemerkt man eine rasche Gelbfärbung der Lösung, die schliesslich in rot übergeht. Kurz darauf scheiden sich dunkle Niederschläge aus, ohne dass totale Entfärbung eintritt. Nach dem Abkühlen bleibt die rote Farbe der Lösung bestehen. Die Aufarbeitung dieser Lösung durch rasche fraktionierte Vakuumdestillation nach vorheriger Filtration unter Feuchtigkeitsausschluss zeigte, dass diese Farbe dem gelösten Trimethylsilylchromat zuzuschreiben ist. Diese Verbindung kann als destillierbares, rot-gelbes Öl erhalten werden.

Die beschriebene Reaktion, die sich durch die Gleichung:



darstellen lässt, kann in ihrem Verlauf nicht quantitativ verfolgt werden, da ein grosser Teil des Produkts dauernd durch Autoxydation zerfällt. Die dabei entstehenden niederwertigen Chromoxyde sind die Ursache der beobachteten schwarzen Niederschläge. Die Ausbeuten der Umsetzung schwanken deshalb innerhalb weiter Grenzen und sind stark abhängig von der Versuchsführung. Als Reaktionsmedium bewährte sich am besten überschüssiges Hexamethyldisiloxan.

Da die Umsetzung von CrO_3 mit Siloxan reine Produkte in brauchbarer Menge liefern konnte, wurden andere Darstellungsmethoden nicht versucht. Die unangenehmen Eigenschaften des Esters (s.u.) würden in jedem Falle grosse Vorsicht erfordern und die Ausbeuten beeinträchtigen (Versuch 21, 22).

b. Eigenschaften des Trimethylsilylchromats

Frisch destilliertes Trimethylsilylchromat stellt eine leicht bewegliche gelbe Flüssigkeit dar, die von Spuren Feuchtigkeit sofort hydrolysiert wird. Wir haben jedoch beobachtet, dass der Ester auch bei vollkommenem Feuchtigkeitsausschluss schon nach kurzer Zeit beginnt, sich dunkel zu färben. Diese Zersetzung unter Autoxydation verläuft bei Zimmertemperatur langsam und ohne starke Wärmetönung. Bei höheren Temperaturen jedoch ist Trimethylsilylchromat als höchst gefährliche, explosive Substanz anzusehen. So haben sich bei Destillationsversuchen von Substanzmengen über 2-3g heftige Explosionen ereignet, die zur totalen Zerstörung der Vakuumanlage und des umliegenden Laboratoriumsgeräts führten. Es muss deshalb davor gewarnt werden, die Substanz in grösseren Mengen zu synthetisieren.

Auf Grund dieser Tatsache haben wir davon abgesehen, den Siedepunkt des Esters genau zu bestimmen, und die nötigen Destillationen zur Reinigung nur in kleinen Schlangenrohren mit möglichst kurzem Destillationsweg vorgenommen.

Der dabei aus den Badtemperaturen extrapolierte Siedepunkt liegt bei $K_p \sim 70^\circ\text{C}/1 \text{ Torr}$.

Trimethylsilylchromat wird in einem Überschuss Wasser sofort zu Chromsäure und Trimethylsilanol hydrolysiert, ohne dass dabei Oxydationsvorgänge stattfinden:

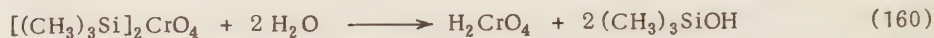


Tabelle 28 Analyse des Trimethylsilylchromats

Einwaage (mg)	Auslauf (ml n/10 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) (ml)	% Cr	
		gef.	ber.
100,1	11,60	20,09	20,11

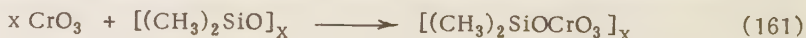
Die entstehende Chromsäure kann jodometrisch leicht bestimmt werden und ergab gute Analysenwerte (s. Tab. 28). Die übrigen Bestandteile des Moleküls lassen sich wegen der raschen Zersetzung der Substanz nicht bestimmen.

In Hexamethyldisiloxan und in anderen nicht sehr oxydationsempfindlichen organischen Lösungsmitteln ist der Ester zwar primär löslich; er zerfällt aber auch in solchen Lösungen bald unter Autoxydation. Diese Oxydationswirkung des Trimethylsilylchromats kann zur Oxydation organischer Substanzen benützt werden. Es ist dazu nicht nötig, den Ester vorher zu isolieren. Es genügt die organische Substanz mit dem Gemisch von Chromtrioxyd und Siloxan zur Reaktion zu bringen (s. u. und S. 150).

2. Dimethylsilylchromate

Chromtrioxyd löst sich nicht nur in Hexamethyldisiloxan, sondern auch in Dimethylpolysiloxanen unter Bildung von Silylchromaten. Bei tiefen Temperaturen ist diese Umsetzung wie beim Hexamethyldisiloxan nicht möglich, sie beginnt erst bei Temperaturen über 80°C merklich abzulaufen. Oberhalb dieser Temperatur färbt sich über Chromtrioxyd stehendes Silikonöl merklich gelb und löst mehr und mehr des roten Bodenkörpers auf. Bald kommt es aber auch hier zur Abscheidung dunkler Chromoxyde als Folge der Autoxydation von Dimethylsilylchromaten (Versuch 27).

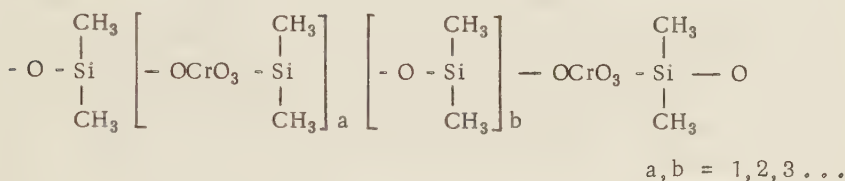
Die Bildung des Dimethylsilylchromats verläuft formal nach der Gleichung



Es ist jedoch nicht möglich, in den Siloxanketten sämtliche Sauerstoffbrücken durch Chromat-Brücken zu ersetzen und reines Dimethylsilylchromat zu isolieren. (Diese Reaktion war bei der Einführung von Sulfatgruppen möglich gewesen; s. S. 41) Es gelingt lediglich, einen Teil der Siloxansauerstoffbrücken durch

Chromatbrücken zu ersetzen. Dann setzt die Autoxydation bereits in einem Ausmasse ein, dass Produkte höheren Chromatgehalts nicht mehr fassbar sind.

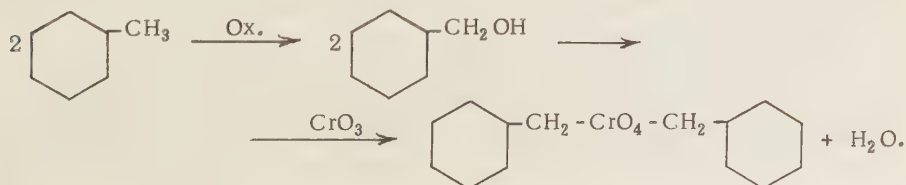
Da die Autoxydation mit steigender Temperatur stark zunimmt, war es auf Grund der relativ hohen Siedepunkte des Silikonöls nicht möglich, dieses von den Silylchromaten abzutrennen. Es wurden also letzten Endes Produkte erhalten, die sich als Siloxane definieren lassen, in denen ein Teil der Siloxansauerstoffatome durch Chromatgruppen ersetzt sind:



3. Alkylsilylchromate als Oxydationsmittel

Wie schon oben kurz erwähnt wurde, lassen sich die Lösungen von CrO_3 in Siloxanen als Oxydationsmittel für organische Substanzen verwenden. Eine solche Anwendung scheint deshalb interessant, weil die Umsetzung in neutralem Medium durchführbar ist, während sonst CrO_3 -oxydationen meist in saurem Medium, wie etwa in Eisessig vorgenommen werden.

Wir haben als Beispiel für eine solche Oxydation die Reaktion von Toluol mit CrO_3 in Hexamethyldisiloxan verfolgt. Es bildeten sich intensiv gelbe Lösungen, die auch hier langsam immer mehr schwarze Niederschläge abschieden. Gleichzeitig war leichter Geruch nach Benzaldehyd festzustellen. Nach Aufarbeitung des Reaktionsgemischs durch Filtration und Abziehen des Lösungsmittels hinterblieb eine gelbe ölige Flüssigkeit, die beim Stehen langsam dunkel gefärbt wurde und wiederum starken Benzaldehydgeruch zeigte. Die Lösung der Substanz in Siloxan war mit Natronlauge im Scheidetrichter nur schwer verseifbar, so dass kein Silylchromat vorliegen konnte. (Silylchromate werden augenblicklich verseift). Nur alkoholische Natronlauge führte zur Verseifung und zu einem Farbumschlag von orange nach hellgelb. Als Solvolyseprodukte wurden Benzylalkohol und Natriumchromat festgestellt. Daraus glauben wir auf die Entstehung von Benzylchromat ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$)₂ CrO_4 schliessen zu können.



Demnach scheint die erste Stufe der Oxydation von Toluol zum Benzylalkohol rascher zu verlaufen als die zweite Stufe von Benzylalkohol zum Benzaldehyd. Die Bildung von Benzoesäure wurde bei Reaktionszeiten unter 3 Stunden bei 100°C überhaupt nicht beobachtet. CrO_3 erweist sich also in Hexamethyldisiloxan als ein milderer Oxydationsmittel als in Lösungsmitteln wie Eisessig oder anderen. (Versuch 83).

Das gesagte gilt ohne Unterschied auch für das Oxydationsgemisch Chromtrioxyd-Cyclooctatetrasiloxan, welches zwar den Vorteil hat, dass man in der Lage ist, bei recht hohen Rückflusstemperaturen von $\sim 185^\circ\text{C}$ zu arbeiten, was andererseits aber den Nachteil einer erschwerten Abtrennung des Lösungsmittels mit sich bringt. Octamethylcyclotetrasiloxan ist nämlich gegebenenfalls zur Polykondensation unter Bildung von Dimethylpolysiloxan befähigt. Dadurch ist praktisch nur noch eine Abtrennung des Oxydationsprodukts durch Extraktion, nicht aber durch Destillation möglich.

4. Zur Existenz von Chlorchromsäuresilylestern

Wie vorstehend berichtet, sind Alkylsilylchromate recht instabile Substanzen, die durch innermolekulare Autoxydation leicht zersetzlich sind. Es ist damit für die theoretisch denkbaren Silylderivate einer Chlorchromsäure noch viel weniger eine brauchbare Stabilität zu erwarten. Diese Ansicht lässt sich aus einigen Vergleichen entsprechender Verbindungen recht sicher ableiten.

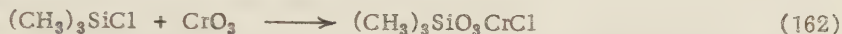
Schon das einfache Säurechlorid der Chromsäure, das Chromylchlorid, zeigt gegenüber dem Säureanhydrid CrO_3 eine deutliche verminderte Stabilität. Des weiteren sind weder eine Chlorchromsäure ClCrO_3H selbst, noch irgendwelche Derivate derselben, darstellbar gewesen. Ganz allgemein ist ferner bekannt, dass Verbindungen von Halogensauerstoffsäuren generell weniger stabil sind als die analogen Derivate der reinen Sauerstoffsäure. So sind z.B. Chlorsulfonsäureester zersetzlicher als Dialkylsulfate, Chlorphosphorsäureester weniger stabil als Trialkylphosphate usw.

Diese Überlegungen machten einen Erfolg bei Versuchen zur Synthese von Chlorchromsäureestern wenig wahrscheinlich. Einige Experimente haben diese Erwartung bestätigt.

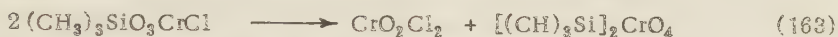
a. Chromtrioxyd und Trimethylchlorsilan

Wie wir auf S. 45 ausführlich zeigen konnten, reagiert Schwefeltrioxyd rasch und quantitativ mit Chlorsilanen zu Chlorsulfonsäuresilylestern. Aus diesem Grund haben wir wasserfreies Chromtrioxyd mit Trimethylchlorsilan zur Reaktion gebracht. Es wurde dabei zwar beobachtet, dass CrO_3 bei ca. 50°C langsam mit überschüssigem Trimethylchlorsilan reagiert, was an der langsamen Gelbfärbung der Lösung

gut zu erkennen war. Es folgte aber bereits nach kurzer Zeit eine Dunkelfärbung und Abscheidung von schwarzen Chromoxyden, die mit deutlicher Chlorentwicklung verbunden war. Die in Gleichung 162 formulierte



Reaktion läuft also wahrscheinlich primär ab, die rasch folgende Autoxydation des Produktes, sowie seine Disproportionierung nach der Gleichung

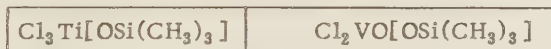


verhindern dann aber eine Isolierung des Chlorchromsäureesters (Versuch 37).

b. Chromylchlorid und Hexamethyldisiloxan

Im Laufe unserer Untersuchungen über Alkylsilylester anorganischer Sauerstoffsäuren wurde uns über ein Patent zur Darstellung von Silylderivaten der Chromsäure aus Chromylchlorid und Siloxanen berichtet¹³³. Die genannte Vorschrift war uns nicht zugänglich. Wir haben daher von einer eigenen Bearbeitung dieser Reaktion abgesehen. Auf Grund unserer eigenen Erfahrungen war sie von vornherein als wenig vielversprechend erschienen.

Eine andere Möglichkeit zur Synthese von Chlorchromsäuresilyleestern hatte sich nicht geboten, und es war damit nicht möglich geworden, das Nebengruppenanaloge zum Trimethylsilylchlorosulfonat und ein der Verbindungen $\text{Cl}_2\text{VO}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]$ und $\text{Cl}_3\text{TiOSi}(\text{CH}_3)_3$ entsprechendes $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_3\text{CrCl}$ zu erhalten. Die Reihe der vergleichbaren Verbindungen



ist also leider schon nach dem Silylderivat der Dichlorvanadinsäure unterbrochen. Wie weiter unten (S. 93) näher erläutert, ist schliesslich auch das letzte Glied der Reihe, das Trimethylsilylpermanganat bisher nicht erhältlich. Die Oxydationskraft des anorganischen Säurerestes wird von links nach rechts immer grösser und verhindert die Isolierung solcher Substanzen.

Während zu Beginn unserer Untersuchungen über Chromsäuresilylester keine Arbeiten anderer Autoren, die das gleiche Gebiet betreffen, bekannt gewesen waren, wurden einige der angeführten Experimentalbefunde bald darauf von anderer Seite bestätigt. E. W. ABEL teilte mit, dass auch in seinem Arbeitskreis Trimethylsilylchromat dargestellt worden war. Die genannten Autoren beschreiben die Verbindung ebenfalls als unangenehm instabile Substanz, die zu explosionsartigem Zerfall neigt. Auch sie warnen vor einem allzu sorglosen Umgang mit dem neuen Ester der Chromsäure¹³⁴.

XVII. Alkylsilylester der Molybdänsäure

Das in der 6. Nebengruppe des Periodensystems auf das Chrom folgende Element Molybdän bildet in seiner Oxydationsstufe +6 stabile Salze der "Molybdänsäure" H_2MoO_4 . Die freie Säure ist nur in wässriger Lösung bekannt und zerfällt auch dort rasch in ihr Anhydrid MoO_3 und Wasser. Über Alkylester der Säure ist bisher fast nichts bekannt geworden; es war deshalb von besonderem Interesse, welche Ergebnisse Versuche über Silylester dieser Säure ergeben würden.

Überraschenderweise führten jedoch sämtliche Versuche nicht zum Erfolg. Es kann deshalb nichts über diese Verbindungsklasse ausgesagt werden. Wir halten es für wahrscheinlich, dass Mo^{+6} nur zur Bildung von Hexa-siloxy-Verbindungen, nicht aber zur Esterbildung befähigt ist und somit schon weit grössere Verwandtschaft mit dem benachbarten Niob aufweist, als mit dem darüberstehenden Chrom.

1. Silbermolybdat und Trimethylchlorsilan

Wasserfreies Silbermolybdat reagiert auch bei langen Reaktionszeiten und Temperaturen um $100^\circ C$ nicht mit Trimethylchlorsilan. Lösungen des letzteren in Hexamethyldisiloxan bleiben deshalb unverändert, wenn man sie lange Zeit mit Ag_2MoO_4 unter Rückfluss intensiv rührt. Der Bodenkörper kann quantitativ und ebenfalls unverändert zurückgewonnen werden (Versuche 12, 13).

2. Molybdäntrioxyd und Hexamethyldisiloxan

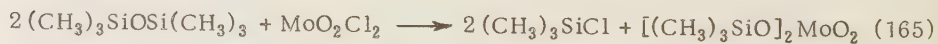
Reines, trockenes Molybdänsäureanhydrid MoO_3 zeigt die gleiche Inaktivität gegenüber sämtlichen Angriffen von Siloxanen oder Chlorsilanen. Molybdäntrioxyd kann so z.B. 100 Stunden lang mit Hexamethyldisiloxan am Rückfluss erhitzt werden, ohne sich im mindesten aufzulösen. Die erwartete Umsetzung nach der Gleichung:



konnte in keinem Falle beobachtet werden (Versuch 23).

3. Molybdändioxychlorid und Hexamethyldisiloxan

Als letztes versuchten wir eine Umsetzung von Molybdändioxydichlorid ¹³⁵ mit Hexamethyldisiloxan und erwarteten eine Bildung von Silylmolybdat nach der Gleichung



In diesem Falle war zwar schon bei $20-30^\circ$ Reaktion zu beobachten, jedoch gelang es nicht, den gewünschten Ester zu isolieren. Es waren nur Zerfallsprodukte

fassbar. Diese bestanden vorwiegend aus Molybdäntrioxyd, Molybdänblau und Trimethylchlorsilan. Es ist daraus wieder zu schliessen, dass das Gleichgewicht der Gleichung 164 ganz auf der linken Seite liegen muss. Daneben führt die Oxydationskraft des sechswertigen Molybdäns (wie des Chroms) schon bald zu den unerwünschten Redoxreaktionen (unter Bildung des gefundenen Molybdänblaus, Mo_3O_8) (Versuche 65, 66).

Es sollte nun als nächstes versucht werden, ob nicht Hexa-siloxy-Derivate des Molybdäns zugänglich sind. Da solche Substanzen eindeutig zu der Gruppe der Alkoxyverbindungen der Elemente im "Übergangsgebiet" zu zählen sind (S.4), werden wir uns erst in späteren Arbeiten damit befassen. (Die vorliegende Arbeit behandelt lediglich Silylester anorganischer Säuren.)

XVIII. Alkylsilylester der Übermangansäure

1. Allgemeines

Die Elemente der 7. Nebengruppe des Periodensystems - Mangan, Technecium und Rhenium - bilden in verschiedenen Wertigkeitsstufen mehr oder weniger stabile Sauerstoffsäuren. Von diesen kommen den Sauerstoffsäuren, in denen die Elemente in ihrer höchsten Wertigkeitsstufe +7 vorliegen, mit Abstand die grösste Beständigkeit zu. Alle anderen Sauerstoffsäuren gehen durch Disproportionierung und milde Oxydation in diese über. Mangan, Technecium und Rhenium bilden in ihrer Oxydationsstufe +7 starke einbasige Säuren der Formeln HMnO_4 , HTcO_4 und HReO_4 . Von diesen "Meta"-Formen sind keine hydratisierten Verbindungen (Ortho-Säuren) oder deren Derivate bekannt geworden, wie das etwa beim Element Jod beobachtet wurde. Unsere Untersuchungen konnten sich deshalb allein den Estern dieser starken, monovalenten, einbasigen Säuren widmen. Sie haben beim Element Rhenium zum Erfolg geführt; die analoge Manganverbindung war nicht darstellbar. Die Beschäftigung mit Techneciumverbindungen war nicht möglich, da dieses Element zur Zeit in präparativen Mengen nicht erhältlich ist.

2. Trimethylsilyl-permanganat

Die Übermangansäure ist als freie Säure bis jetzt nicht darstellbar. Es sind jedoch eine Vielzahl ihrer Salze seit langer Zeit bekannt, darunter auch ein schwarzes, Kristall-wasserfreies Silberpermanganat. Bei der Darstellung von Silylestern anderer Sauerstoffsäuren hatte sich die Umsetzung von Silbersalzen dieser Säuren mit Chlorsilanen als sehr brauchbare Methode erwiesen. Wir versuchten deshalb als erstes, auf diese Weise auch bei der Übermangansäure zum Ziel zu kommen. Eine weitere häufig angewendete Methode zur Synthese von Alkylsilylestern ist die Reaktion von Säureanhydriden mit Siloxanen. Nun ist das Anhydrid der Übermangansäure, das Manganheptoxyd Mn_2O_7 , zwar eine schon lange bekannte Verbin-

dung, seine Eigenschaften machen jedoch ein präparatives Arbeiten mit dieser Verbindung fast unmöglich. Die Substanz ist schon als solche und in reiner Form gegen Schlag, Stoss, Lichteinwirkung und mässige Temperaturerhöhung hochexplosiv. In Gegenwart von organischen Substanzen aber ist sie überhaupt nicht haltbar und zersetzt sich augenblicklich, in den allermeisten Fällen explosionsartig. Es war deshalb nicht verwunderlich, dass auch unsere Darstellungsversuche mit Mn_2O_7 erfolglos blieben.

a. Silberpermanganat und Trimethylchlorsilan

Wir haben stöchiometrische Mengen frisch dargestellten und trockenen Silberpermanganats AgMnO_4 und chlorwasserstofffreien Trimethylchlorsilans $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ bei Temperaturen zwischen 0° und 15°C zur Reaktion gebracht. Dazu wurde als Lösungsmittel für Trimethylchlorsilan trockenes Hexamethyldisiloxan verwendet und die entsprechende Menge des Permanganats darin suspendiert. Sofort zu Beginn der Reaktion wurden dabei vorübergehend geringe Färbungen der Lösung festgestellt, die aber schon nach einigen Sekunden verblassten. Der schwarze Bodenkörper veränderte sich auch bei starkem Rühren nicht wesentlich. Die hin und wieder auftauchenden roten Schlieren, die auf eine intermediäre Bildung von Silylpermanganat deuten, verschwanden sofort unter Abscheidung von braunen Flöckchen. Die Menge dieser Produkte war im Vergleich zur eingesetzten Gesamtmenge verschwindend gering. Nach einer Stunde oder 30 Minuten wurde jeweils rasch dekantiert. Die dekantierte Lösung war praktisch vollkommen farblos, zeigte schwachen Chlorgeruch und hinterliess beim Eindampfen bei 0°C unter 1 mm Hg keinen Rückstand.

Daraus muss geschlossen werden, dass die erwartete Reaktion



nicht in dem Masse abgelaufen war, dass ein Produkt fassbar gewesen wäre. Die geringen Mengen, die intermediär wohl vorhanden waren, sind sofort unter Autoxydation oder unter Oxydation von überschüssigem Chlorsilan (Chlorgeruch!) zerfallen (Versuch 14).

b. Manganheptoxyd und Hexamethyldisiloxan

Wir haben nach den in Handbüchern angegebenen Methoden möglichst reines Manganheptoxyd dargestellt und dieses sofort in kleinen Mengen mit stark gekühltem Hexamethyldisiloxan zur Umsetzung gebracht. Da das Säureanhydrid in den wenigen möglichen Lösungsmitteln noch rascher zerfällt, als in reiner Form, haben wir kein Lösungsmittel für dieses verwendet. Die durchgeführte Reaktion verlief jedesmal mehr oder weniger heftig unter totaler Reduktion des eingesetzten Manganheptoxyds. Schon wenige Sekunden nach der Vereinigung der beiden Komponenten war die über den ausgeschiedenen Manganoxiden stehende Lösung

praktisch farblos. Ihre Aufarbeitung lieferte keinerlei manganhaltige Produkte (Versuch 24).

Die beiden geschilderten Versuche zeigten, dass Trimethylsilylpermanganat weder nach Gl. 166 noch nach der Gleichung



darstellbar ist. Wir nehmen daher an, dass die gesuchte Verbindung im untersuchten Temperaturbereich von 0-25°C und höher nicht stabil sein dürfte. Diese Tatsache überrascht nicht weiter, wenn man in Betracht zieht, dass bisher auch keine stabilen Alkyl- oder Arylpermanganate beschrieben wurden, sondern ihre intermediäre Bildung nur bei einigen Oxydationsvorgängen postuliert wird¹³⁶.

Es kann nun gefolgert werden, dass die Oxydationskraft der Sauerstoffsäuren der Nebengruppenelemente Titan, Vanadin, Chrom und Mangan (jeweils in deren höchster Wertigkeitsstufe) erstmals bei der Übermangansäure so gross wird, dass deren Alkyl- oder Silylester nicht mehr stabil sind. Die Chromsäure ist zwar noch in der Lage, Ester zu bilden, doch sind diese bereits stark autoxydationsempfindlich und unter Umständen explosiv. Die Oxydationskraft der Vanadinsäure ist nur noch so schwach, dass sie sich erst bei höheren Temperaturen auf die gebundenen organischen Gruppen auswirken kann. "Titansäureester" endlich zeigen keinerlei Neigung zur Oxydation mehr:

$[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_4\text{Ti}$	$[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_3\text{VO}$	$[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_2\text{CrO}_2$	$[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]\text{MnO}_3$
stabil bis > 300°	stabil bis ~200°	explosiv bei ~100°	instabil über 0°C

Unseres Wissens sind bisher von anderen Autoren keine Versuche zur Darstellung von Silylpermanganaten unternommen worden. Die Literatur gab dafür jedenfalls keinerlei Hinweise.

Wie bereits oben erwähnt, sind Verbindungen des Elements Technecium in präparativen Mengen nicht im Handel. Aus diesem Grunde waren Versuche über Silylpertechnate nicht durchführbar. Sie wären in Anbetracht der Tatsache, dass die Oxydationskraft des siebenwertigen Techneciums bereits wesentlich geringer ist als die des siebenwertigen Mangans, recht interessant gewesen und wir nehmen mit gutem Grund an, dass sie wahrscheinlich zum Erfolg geführt hätten.

XIX. Alkylsilylester der Perrheniumsäure ¹³⁷

Die Salze der Perrheniumsäure HReO_4 sind stabile und gut zu handhabende Substanzen, die durch Kristallisation in ausgezeichneter Reinheit zu erhalten sind. Die freie Perrheniumsäure hingegen ist nur in wässriger Lösung bekannt und wurde bisher nicht dargestellt. Eine leicht zugängliche Verbindung hingegen ist wiederum das Säureanhydrid der Perrheniumsäure, das Rheniumheptoxyd Re_2O_7 . Auch diese Verbindung ist leicht zu reinigen und unter gewissen Vorsichtsmassnahmen gut zu handhaben. Für die vorliegenden Arbeiten war weiterhin von Interesse, dass auch das einfache Säurechlorid der HReO_4 zugänglich ist. Dieses Rheniumoxychlorid ReO_3Cl ist jedoch weit weniger gut für präparative Arbeiten geeignet, da seine Darstellung aus Rhenium oder seinen Verbindungen bei weitem nicht quantitativ verläuft. Das führt zu unangenehmen Verlusten des teuren Ausgangsmaterials, die nach Möglichkeit natürlich vermieden werden sollen.

Die angeführten Gegebenheiten bezüglich der Chemie des siebenwertigen Rheniums zeigten die bestehenden Möglichkeiten zur Synthese von Silylester der HReO_4 deutlich auf. Es sollte deshalb versucht werden solche Ester zu synthetisieren 1) aus Rheniumheptoxyd und Alkylsiloxanen, 2) aus Salzen der Perrheniumsäure und Alkylhalogensilanen, 3) aus Rheniumheptoxyd und Alkylhalogensilanen und 4) aus Rheniumoxychlorid und Alkylsiloxanen. Im Falle des Trimethylsilylperrhenats haben die sämtlichen Methoden in eindeutiger Weise zum Ziel geführt. In Hinsicht auf ein Dimethylsilyl-bis-perrhenat hingegen verhinderten die Eigenschaften des Produkts eine Isolierung desselben.

Die relativ neuen Ausgaben des Gmelin'schen Handbuchs der Anorganischen Chemie für das Element Rhenium zeigen keinerlei Literaturangaben über Ester der Perrheniumsäure irgendwelcher Art. Auch in den laufenden Referatenorganen der Chemie ¹³⁸ waren hierfür keine Hinweise zu finden. Die vorliegende Arbeit schildert also die erstmalige Darstellung stabiler Ester der Perrheniumsäure.

1. Trimethylsilylperrhenat

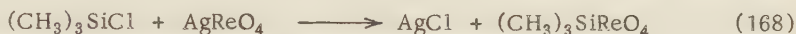
Von den oben angegebenen Methoden zur Darstellung von Alkylsilylperrhenaten haben sich vor allem zwei als brauchbare präparative Möglichkeiten erwiesen, während die übrigen zwar theoretisch interessante Aspekte eröffnen, für eine Darstellung der Substanz aber nicht zu empfehlen sind. Die Methoden werden im folgenden ihrer Einfachheit der experimentellen Durchführung nach aufgeführt.

a. Silberperrhenat und Trimethylchlorsilan

Die Silbersalze anorganischer Säuren haben sich von allen anderen Salzen bisher am besten dazu geeignet, durch Umsetzung mit Halogensilanen Silylester der betreffenden Säuren zu erhalten. Wir haben deshalb auch im vorliegenden Fall der HReO_4 diesen Weg beschritten.

Käufliches elementares Rhenium löst sich rasch in verdünnter Salpetersäure auf. Es entstehen salpetersaure Perrheniumsäure-Lösungen, aus denen sich nach Neutralisation mit Natronlauge auf Zusatz von Silbernitrat farbloses, kristallines Silberperrhenat von hohem Reinheitsgrad ausfällen lässt ¹³⁹.

Wird einer Suspension dieses Silberperrhenats, das vorher scharf getrocknet wurde, in Hexamethyldisiloxan unter Rühren die nach der Gleichung



erforderliche Menge Trimethylchlorsilan tropfenweise zugefügt, so wandelt sich der Bodenkörper fast vollständig in Silberchlorid um. Obwohl die Reaktion weitgehend heterogen ist, läuft sie bei Raumtemperatur doch schon innerhalb von ca. 30 Minuten zu etwa 85% ab. Die Aufarbeitung der klaren Lösung, welche vom Niederschlag abdekantiert werden kann, führt zu farblosen Kristallen des gesuchten Trimethylsilylperrhenats.

Es ist nicht günstig, die Reaktionstemperatur bei der geschilderten Umsetzung zu erhöhen, da sonst bereits gebildetes Produkt langsam mit noch nicht umgesetztem Trimethylchlorsilan reagieren kann, was zu unerwünschten Redoxreaktionen führen muss. Die Umsetzung, die ebenso gut in Benzol ausgeführt werden kann, muss unter strengem Ausschluss von Luftfeuchtigkeit verlaufen. Durch Hydrolyse des Produkts gebildete Perrheniumsäure (Gl. 172) kann der Anlass zu einer langsamen katalytischen Zersetzung des Reaktionsgemischs sein. Das Präparat, das mit Rohausbeuten von 85-90% d.Th. isoliert wird, ist durch Sublimation im Vakuum oder durch Umkristallisieren aus Hexamethyldisiloxan mit geringen Verlusten leicht zu reinigen (Versuch 15).

b. Hexamethyldisiloxan und Rheniumheptoxyd

Viele Anhydride anorganischer Säuren reagieren mit Alkylsiloxanen unter Bildung von Alkylsilylestern der betreffenden Säuren. Auch Rheniumheptoxyd, das Anhydrid der Perrheniumsäure HReO_4 , setzt sich mit Hexamethyldisiloxan nach der Gleichung



zum Trimethylsilylester der HReO_4 um:

Reines metallisches Rhenium verbrennt im Sauerstoffstrom praktisch quantitativ zu Re_2O_7 ¹⁴⁰, das dabei in gut ausgebildeten, sublimierbaren Kristallen anfällt. Diese Reaktion kann entweder in strömender Sauerstoffatmosphäre ¹⁴⁰ oder in stehender Sauerstoffatmosphäre bei geringem Druck ¹⁴¹ ausgeführt werden. Nach unseren Erfahrungen liefert das letztere Verfahren die höheren Ausbeuten und bessere Produkte. Die im folgenden verwendeten Präparate waren fast ausschliesslich auf diesem Wege gewonnen worden.

Die gelben Kristalle des Rheniumheptoxyds lösen sich nicht nur gut in Wasser und Alkoholen, sondern überraschend schnell und vollständig auch in einem Überschuss von trockenem und reinem Hexamethyldisiloxan. Die gebildeten Lösungen sind vollkommen farblos, was das Vorliegen einer rein physikalischen Lösung unwahrscheinlich macht und auf eine chemische Reaktion schliessen lässt. Tatsächlich scheiden sich beim Abziehen des überschüssigen Siloxans im Vakuum bei Raumtemperatur grosse farblose Kristalle des Trimethylsilylperrhenats ab. Die beschriebene Reaktion verläuft quantitativ. Das Produkt ist mit dem nach Verfahren (a) gewonnenen identisch (Schmelzpunkt), und kann auf die gleiche Weise wie dieses gereinigt werden (Versuch 25).

c. Trimethylchlorsilan und Rheniumheptoxyd

Alkylhalogensilane reagieren in einigen Fällen (vgl. S. 45) mit den Anhydriden anorganischer Säuren unter Bildung von Silylestern der entsprechenden Halogensauerstoffsäure.

Es lag deshalb nahe, auch Rheniumheptoxyd mit Trimethylchlorsilan umzusetzen. Wir erwarteten dabei den in Gl. 170 formulierten Verlauf:

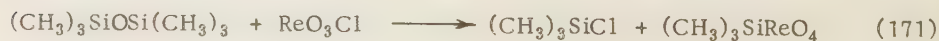


Beim Auflösen von Rheniumheptoxyd in Trimethylchlorsilan entstehen gelb bis braun gefärbte Lösungen, die neben verschiedenen Rheniumoxychloriden auch nachweisbare Mengen Trimethylsilylperrhenat enthielten. Es schieden sich nämlich beim Abziehen der flüchtigen Reaktionsprodukte und des überschüssigen Chlorsilans verunreinigte Kristalle ab, die jedoch schon bei Raumtemperatur unter Blaufärbung bald zersetzt wurden. Die Zersetzung wird offensichtlich durch die anwesenden niederwertigen Rheniumverbindungen stark begünstigt. Ein Versuch der Trennung der Produkte durch Destillation bzw. Sublimation im Vakuum führte nicht zum Erfolg, sondern beschleunigte lediglich die Autoxydation (Versuch 38).

Eine Darstellung des Trimethylsilylperrhenats auf diesem Wege ist demnach nicht ratsam. Weder diese Substanz noch das gleichzeitig gebildete ReO_3Cl oder dessen Zerfallsprodukte sind in reiner Form isolierbar.

d. Rheniumoxychlorid und Hexamethyldisiloxan

Die Säurechloride anorganischer Säuren ergeben in vielen Fällen mit Alkylsiloxanen die Alkylsilylester dieser Säuren und äquivalente Mengen Alkylchlorsilane. Es war deshalb zu erwarten, dass sich auch Rheniumoxychlorid und Hexamethyldisiloxan nach der folgenden Gleichung umsetzen würden:



Das zu dieser Umsetzung benötigte Ausgangsmaterial Rheniumoxychlorid ist nur auf sehr mühevoller Weise darstellbar und ist nur schwer rein erhältlich. Da wegen des relativ hohen Preises des elementaren Rheniums mit nur kleinen Substanzmengen gearbeitet werden kann und die vorgenommenen Operationen möglichst ohne Verluste verlaufen sollen, wurden die auftretenden Schwierigkeiten noch vergrößert. Es gelang schliesslich, geringe Mengen des Rheniumoxychlorids nach dem in der Literatur angegebenen Verfahren¹⁴² eingemessen rein zu isolieren. Das Präparat wurde mit einem Überschuss trockenen Hexamethyldisiloxans zusammengebracht. Die anfänglich nur schwach gelbe Lösung färbte sich schon nach kurzer Zeit immer dunkler und zeigte somit eine weitgehende Autoxydation des Reaktionsgemisches an. Die Aufarbeitung der tiefbraun gefärbten Lösung bestätigte anschliessend, dass sich der grösste Teil der enthaltenen Rheniumverbindungen bereits zersetzt hatte. Der aus grün bis blau gefärbten verklebten Kristallen bestehende Rückstand, der nach dem Abziehen flüchtiger Bestandteile am Vakuum hinnerblieb, zeigte ähnliche Eigenschaften wie die Produkte aus Re_2O_7 und Trimethylchlorsilan (s. o.).

Eine Abtrennung des sicher vorhandenen Trimethylsilylperrhenats war auch hier nicht möglich. Offensichtlich zersetzte sich das eingesetzte Rheniumoxychlorid in Gegenwart organischer Substanzen unter Reduktion zu niederwertigen Rheniumverbindungen, die ihrerseits den Zerfall der übrigen Produkte katalysieren. Im fast farblosen Vakuum-Destillat, das hauptsächlich aus Hexamethyldisiloxan bestand, fanden sich geringe Mengen Trimethylchlorsilan, die auf eine Reaktion nach Gl. 171 hindeuten, wenn auch das zweite Produkt (Trimethylsilylperrhenat) nicht fassbar war (Versuch 67).

Die beiden letzten Versuche legen die Vermutung nahe, dass Verbindungen, in denen organische Gruppen und siebenwertiges Rhenium nebeneinander vorliegen, vor allem in Gegenwart von Rheniumoxychloriden, recht instabil sind. Es genügt auch schon die Anwesenheit von Chlorverbindungen, etwa Alkylchlorsilanen, die mit den Rheniumderivaten Rheniumoxychloride bilden können, um den gleichen Effekt zu erzielen.

e. Trimethylsilylperrhenat durch Umesterungsreaktionen

Es sei an dieser Stelle nur kurz darauf verwiesen, dass wir Trimethylsilylperrhenat überraschenderweise auch bei der Umsetzung von Dimethyldichlorsilan mit Silberperrhenat in Hexamethyldisiloxan erhalten haben. Diese aussergewöhnliche Reaktion wird erst im nächsten Kapitel (S. 102) ausführlicher geschildert.

f. Eigenschaften des Trimethylsilylperrhenats

Trimethylsilylperrhenat ist in reiner Form weder besonders licht- noch temperaturempfindlich und kann in gut verschlossenen, trockenen Gefässen unzersetzt

aufbewahrt werden. Wenn die Verbindung mit niederwertigen Rheniumverbindungen verunreinigt ist, was an einer mehr oder weniger starken Färbung des sonst farblosen Körpers leicht erkennbar ist, so neigt sie zum langsamen katalytischen Zerfall unter Blaufärbung.

Trimethylsilylperhenat bildet farblose Kristalle, die beim Pp 79,5-80,5°C unzersetzt zu einer klaren und farblosen Flüssigkeit schmelzen, welche beim Abkühlen wieder rasch kristallisiert. Der Ester kann im Vakuum leicht sublimiert werden, die Sublimationstemperatur liegt bei 65-80°C unter 1 mm Hg.

Trimethylsilylperhenat löst sich gut in wasserfreiem Benzol, Diäthyläther, Tetrahydrofuran und Methylenchlorid. Zur Rekristallisation eignet sich besonders gut Hexamethyldisiloxan.

g. Hydrolyse und Analyse von Trimethylsilylperhenat

Wie alle anderen Alkylsilylester anorganischer Sauerstoffsäuren unterliegt das Trimethylsilylperhenat sehr leicht der Hydrolyse. Der Ester ist sogar stark hygroscopisch, was seine ausschliessliche Handhabung unter Feuchtigkeitsausschluss erforderlich macht.

Von überschüssigem Wasser wird er augenblicklich verseift, wobei nach der Gleichung



äquivalente Mengen Perrheniumsäure und Trimethylsilanol bzw. dessen Kondensationsprodukt Hexamethyldisiloxan entstehen.

Die gebildete HReO_4 kann acidimetrisch gegen Methylrot titriert werden, woraus sich die einfachste Methode der Analyse der Verbindung ergibt. Das bei der Hydrolyse gebildete Perrhenat-Ion kann aber auch gravimetrisch als Nitron-perrhenat bestimmt werden ^{143, 144}.

Beide Analysenverfahren liefern gut mit der Theorie übereinstimmende Werte (Tab. 29).

Gemische von Schwefelsäure und Salpetersäure oxydieren den Ester vollständig unter Bildung von CO_2 , H_2O , SiO_2 , und HReO_4 . Als einziges wasserunlösliches und nicht flüchtiges Oxydationsprodukt kann das gebildete Siliciumdioxid nach mehrmaligem Abbrauchen mit Salzsäure gravimetrisch bestimmt werden.

Die gefundenen Analysenwerte sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Wir haben darüber hinaus auch das Molekulargewicht der neuen Verbindung bestimmt. Die Bestimmungen wurden kryoskopisch in wasserfreiem und reinstem Benzol ausgeführt und lieferten ebenfalls gute Ergebnisse, die in die folgende Tabelle 30 aufgenommen worden sind.

Tabelle 29 Analysenwerte des $(\text{CH}_3)_3\text{SiReO}_4$

Einwaage	Bestimmung	gefunden	berechnet
100,5 mg	3,08 ml n / 10 NaOH	57,5 % Re	57,6 % Re
120,3 mg	3,81 ml n / 10 NaOH	57,4 % Re	57,6 % Re
120,3 mg	208,1 mg Nitronperr.	57,2 % Re	57,6 % Re
151,0 mg	27,0 mg SiO_2	8,35 % Si	8,67 % Si

Tabelle 30 Molekulargewichtsbestimmung des $(\text{CH}_3)_3\text{SiReO}_4$

Einwaage	Benzol	ΔT	Molgew. gef.	Molgew. ber.
187,5 mg	21,97 g	0,1305 ⁰	333,4	323,47

2. Zur Existenz eines Dimethylsilyl-bis-perrhenats

Nachdem uns die Darstellung des Trimethylsilylperrhenats auf verschiedenen Wegen gelungen war und sich die neue Verbindung als überraschend stabil erwiesen hatte, versuchten wir selbstverständlich anschliessend auch andere Alkylsilylperrhenate herzustellen.

Von besonderem Interesse erschien es, ob es auch möglich ist, zwei Perrhenat-Gruppen an ein Siliciumatom zu binden. Zu diesem Zweck unternahmen wir eine Reihe von Versuchen zur Darstellung eines Dimethylsilyl-bis-perrhenats: $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{ReO}_4)_2$.

Wir benützten dazu im wesentlichen die gleichen Methoden, die sich beim Trimethylsilylperrhenat so gut bewährt hatten.

a. Dimethyldichlorsilan und Silberperrhenat

Wir erwarteten, dass sich Dimethyldichlorsilan mit 2 Molen Silberperrhenat nach der Gleichung:



zu Dimethylsilyl-bis-perrhenat umsetzen sollte. Zu diesem Zweck haben wir trockenes Silberperrhenat in Diäthyläther oder Tetrahydrofuran suspendiert und die nach der Gl. 173 berechnete Menge Dimethyldichlorsilan zugefügt. Es zeigte sich jedoch, dass auch bei Temperaturen um 10°C sehr bald Autoxydationsreaktionen abliefen, was an einer intensiven Färbung der Lösung gut zu erkennen war. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches lieferte schliesslich auch keine definierten Produkte, sondern lediglich ein stark blaugrün gefärbtes Gemisch niederwertiger Rheniumverbindungen (Versuch 17).

Wir führten den gefundenen Sachverhalt auf eine Oxydation des verwendeten Lösungsmittels zurück. Es ist eine bekannte Tatsache, dass sich Alkyläther wesentlich leichter oxydieren lassen als Alkylsilylgruppen. Aus diesem Grunde haben wir im folgenden auch für diese Umsetzung Hexamethyldisiloxan als Lösungsmittel verwendet. Nun ist die Reaktion jedoch wiederum nach einer anderen und nicht erwarteten Seite hin ausgewichen.

In wasserfreiem Benzol bleibt die Lösung der Produkte aus AgReO_4 und $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ zwar fast farblos. Beim Einengen am Vakuum färbt aber auch sie sich zusehends blauviolett und liefert keine definierten Produkte.

b. Dimethyldichlorsilan und Silberperrhenat in Hexamethyldisiloxan

$(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$ hat sich bei vielen unserer Umsetzungen als stabiles und sehr brauchbares Lösungsmittel erwiesen. Überraschenderweise aber ist es gerade bei der Umsetzung von $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ mit AgReO_4 , als wir diese in Hexamethyldisiloxan durchführen wollten, in die Reaktion mit einbezogen worden.

In Hexamethyldisiloxan suspendiertes Silberperrhenat verändert sich auf Zusatz von Dimethyldichlorsilan in der charakteristischen Weise unter Bildung von Silberchlorid. Die überstehende Lösung bleibt farblos und klar. Die Aufarbeitung dieser Lösung nach Beendigung der Reaktion ergibt dann schöne weisse Kristalle, in denen wir anfangs das nach der Gl. 173 zu erwartende Produkt gefasst zu haben glaubten. Die Bestimmung der physikalischen Konstanten und die Analysen der Substanz zeigten jedoch eindeutig, dass reines Trimethylsilylperrhenat vorlag: Fp. $75-78^\circ\text{C}$ (ungereinigt), Fp. 80°C (sublimiert) Subl. temp. $65-75^\circ\text{C}/0,8 \text{ mm Hg}$

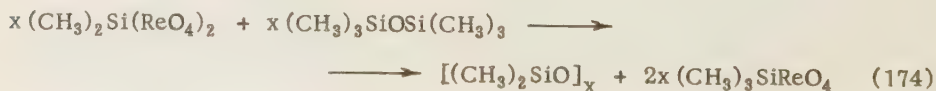
Tabelle 31 Analysen von $(\text{CH}_3)_3\text{SiReO}_4$

Einwaage	Bestimmung	gefunden	berechnet
32,5 mg	1,00 ml n/10 NaOH	57,33	57,6 % Re
28,6 mg	0,90 ml n/10 NaOH	58,63	57,6 % Re

Wir erklären den obigen Sachverhalt nun folgendermassen:

Dimethyldichlorsilan reagiert mit Silberperrhenat primär nach der Gl. 173 auf S. 101 unter Bildung von Dimethylsilyl-bis-perrhenat.

Dieses Produkt aber geht mit dem als Lösungsmittel verwendeten Hexamethyldisiloxan eine Umesterungsreaktion ein, bei der letzten Endes Dimethylpolysiloxan und Trimethylsilylperrhenat entstehen:



Das erklärt nebenbei den Befund, dass das erhaltene $(\text{CH}_3)_3\text{SiReO}_4$ offensichtlich noch verunreinigt ist (Fp) und bei der Sublimation einen geringen Siliconrückstand hinterlässt. Dieser muss nicht unbedingt die oben formulierte Zusammensetzung haben, sondern kann natürlich auch Siloxane mit Trimethylsilyl-Endgruppen enthalten: $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_x\text{Si}(\text{CH}_3)_3$. Die Ausbeuten der Reaktion für Trimethylsilylperrhenat betragen etwa 70-85% der nach Gl. 174 berechneten Menge (Versuch 16).

Führt man die Reaktion anstatt in Hexamethyldisiloxan in Octamethylcyclotetrasiloxan als Lösungsmittel durch, so entstehen nur undefinierte Polysiloxane, die wechselnde Mengen von Perrhenatgruppen enthalten.

c. Rheniumheptoxyd und Octamethylcyclotetrasiloxan

In der Annahme, dass sich Rheniumheptoxyd nicht nur mit Hexamethyldisiloxan, sondern auch mit anderen Siloxanen unter Bildung von Alkylsilylperrhenaten umsetzt, haben wir Octamethylcyclotetrasiloxan mit dem Anhydrid der HReO_4 zur Reaktion gebracht. Wir erwarteten die in folgender Gleichung formulierte Bildung von Dimethylsilyl-bis-perrhenat:



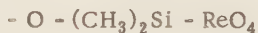
Um möglichst definierte Verhältnisse zu haben, wurden dazu zuerst stöchiometrische Mengen der Ausgangsstoffe unter Feuchtigkeitsausschluss zusammengebracht und allmählich auf höhere Temperaturen erwärmt. Obwohl beide Ausgangsstoffe in vollkommen trockener und reiner Form eingesetzt worden waren, färbte sich das Gemisch schon bei 60°C grün und blau. Die über unveränderten Kristallen von Re_2O_7 stehende Lösung wurde milchig trübe, ohne dass sich schon mehr als 10% des Re_2O_7 gelöst hatten. Es änderte sich auch bei weiterem Erhitzen auf 75-90°C im wesentlichen nichts mehr, abgesehen davon, dass die Zersetzung der Flüssigkeit immer mehr fortzuschreiten schien. Die übliche Aufarbeitung nach einer Reaktionszeit von mehreren Stunden ergab keinerlei definierte Produkte. Etwa 60% des Re_2O_7 wurden unverändert zurückgewonnen (Versuch 29).

Ein ähnlicher Versuch bei 18-20°C und 8 Std. Dauer zeigte, dass sich bei diesen milden Bedingungen überhaupt keine Reaktion bemerken lässt. Sobald dann bei

höherer Temperatur Reaktion eintritt, ist sie sofort mit Zersetzung verbunden. Nach unseren Erfahrungen ist $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{ReO}_4)_2$ nach diesem Verfahren nicht darstellbar. Andere Versuche, die in Octamethylcyclotetrasiloxan als Lösungsmittel ausgeführt wurden, bestätigten diese Aussage. Auch dort wurden ausser undefinierten, etwas Perrhenat enthaltenden Polysiloxanen, keine definierbaren Produkte gefasst.

Es konnte somit gezeigt werden, dass ein Dimethylsilyl-bis-perrhenat $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{ReO}_4)_2$ auf den Wegen und unter den Bedingungen, unter denen das Trimethylsilylperrhenat erhalten worden war, nicht dargestellt werden kann. Man geht wohl nicht fehl, daraus zu schliessen, dass der Ester der Perrheniumsäure mit Dimethylsilandiol bei Temperaturen über 25°C vergleichsweise viel weniger stabil ist als der entsprechende Ester des Trimethylsilanols. Wir nehmen an, dass dafür hauptsächlich sterische Gründe massgebend sind, die die Existenz zweier grosser Perrhenat-Gruppen an einem Siliciumatom wenigstens sehr erschweren, wenn nicht ganz verhindern.

Die Versuche, bei denen perrhenat-haltige Polysiloxane entstanden sind, und die Umesterung von intermediär gebildetem $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{ReO}_4)_2$ mit Hexamethyldisiloxan (S. 102) weisen andererseits eindeutig darauf hin, dass wenigstens eine Perrhenatgruppe am Siliciumatom hängen kann, das noch eine Siloxan-Brücke trägt:



Verbindungen mit zwei ReO_4 -Resten an einem Siliciumatom dagegen konnten bisher nicht festgestellt werden. Ihre Existenz unter den gewählten Bedingungen erscheint damit fraglich.

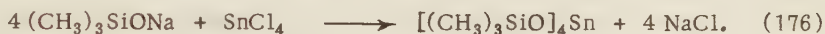
E. Alkylsiloxy-Verbindungen von Elementen im Übergangsgebiet

Wir haben in den letzten Kapiteln eingehend über die Alkylsilylester der anorganischen Sauerstoffsäuren vieler Elemente berichtet und glauben somit dem Hauptthema der vorliegenden Arbeit gerecht geworden zu sein. Im folgenden wird als letztes über Alkylsiloxyverbindungen von solchen Elementen berichtet, die auf Grund der Amphoterie ihrer Hydroxyde bzw. Oxyde nicht eindeutig der Gruppe der Silanolate oder der Alkylsilylester zuzuordnen sind. Diese kurzen Abhandlungen, die sich ausschliesslich aus Literaturangaben über Arbeiten fremder Autoren zusammensetzen, dienen der Vollständigkeit der Literaturangaben über das grosse Rahmenthema der "Alkylsiloxyverbindungen sämtlicher Elemente".

I. Alkylsiloxy-Derivate des Germaniums, Zinns und Bleis

Das Literaturstudium über Alkylsiloxyderivate der Elemente der 4. Hauptgruppe des Periodensystems hat gezeigt, dass solche Derivate nur vereinzelt bekannt sind; Man kann von einem "Alternieren" innerhalb der Gruppe sprechen. Auf die verhältnismässig reichhaltigen Arbeiten bei Verbindungen des Kohlenstoffs und Siliciums folgt beim Germanium eine "Fehlstelle". Über Alkylsiloxyzinnverbindungen liegen wieder spärliche Angaben vor, beim Blei schliesslich treffen wir wieder auf eine "Fehlstelle". (Periodensystem auf S. 126)

Über die erwähnten Arbeiten über Zinn-Derivate ist nicht viel zu sagen. W. S. TATLOCK und E. G. ROCHOW¹⁶ berichten in der bereits mehrmals zitierten Veröffentlichung über die Umsetzung von Trimethylsilanolat mit Zinntetrachlorid, welche nach der Gleichung:



in einfacher Weise zum tetrakis-Trimethylsiloxy-zinn führt. Die Substanz wurde durch ihr Spektrum identifiziert.

Zur gleichen Verbindung gelangten auf gleiche Weise kurze Zeit später K. A. ANDRIANOW u. Mitarb.¹⁴⁵. Diese Autoren geben erstmals auch wenigstens den Siedepunkt der Substanz an (vgl. S. 127).

Wie erwähnt, liegen über Siloxyverbindungen des vierwertigen Bleis zwar keine Angaben vor, doch wollen wir nicht versäumen wenigstens die Literaturstelle zu zitieren¹⁴⁶, welche erstmals ein Trimethylsiloxyderivat des zweiwertigen Bleis anführt. Diese Substanz ist jedoch mit Sicherheit als ein reines Metall-silanolat anzusprechen und verdient keine weitere Betrachtung im Rahmen dieser Arbeit.

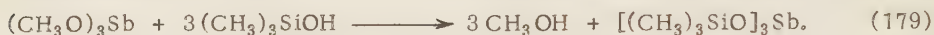
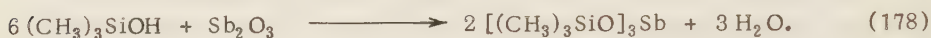
II. Alkylsiloxyderivate des Antimons und Wismuts

Das Element Arsen ist noch in der Lage, Sauerstoffsäuren in monomeren Formen zu bilden, von denen sich definierte Alkylsilylester synthetisieren lassen. Das in der 5. Hauptgruppe auf das Arsen folgende Antimon bildet bereits keine Alkyl-ester einer Säure H_3SbO_4 mehr und es sind lediglich Alkoxyverbindungen der Form $(\text{RO})_5\text{Sb}$ erhältlich. Das steht in Einklang mit der Tatsache, dass Antimon-oxyde schon wesentlich ausgeprägteren basischen Charakter zeigen als Arsen-oxyde, wenn auch bei beiden noch der saure Charakter vorherrscht.

Dieser Übergang wird noch viel deutlicher beim darauf folgenden Element Wismut. Noch dazu nimmt in der gleichen Richtung auch die Oxydationskraft der Elemente in ihrer fünfwertigen Stufe stetig zu und macht sich den gebundenen organischen Resten gegenüber bemerkbar.

Aus diesen Gründen haben wir uns nicht mit Alkylsiloxyderivaten dieser Elemente befasst, da vorauszusehen war, dass sie nicht als Silylester anorganischer Säuren anzusprechen sein würden.

Wir erwähnen der Vollständigkeit halber an dieser Stelle zwei Arbeiten russischer Autoren, die sich beide mit der Darstellung der tris-Trialkylsilyl-antimon-Verbindungen befassen ^{147, 148}, in denen Antimon natürlich in dreiwertiger Form vorliegt. Diese Verbindungen, die wohl als Antimonsilanolate anzusprechen sind, lassen sich demnach nach den im folgenden formulierten Methoden darstellen:



Andere Untersuchungen über Alkylsiloxyverbindungen der Elemente Antimon und Wismut liegen bisher nicht vor.

III. Alkylsiloxyderivate des Wolframs

War es beim Element Molybdän noch zweifelhaft, in welche Klasse der Alkylsiloxyverbindungen die Derivate desselben einzuordnen sind (vgl. S. 92), so ist dieser Zweifel beim darauffolgenden Wolfram so gut wie entschieden. Nach neueren Literaturangaben kommt sogar den freien "Wolframsäuren" nur die Struktur von mehrkerniger Hydratkomplexen unbegrenzter Grösse zu ¹⁴⁹. Es sind deshalb auch keine Alkoxyverbindungen des Typs R_2WO_4 bekannt geworden, sondern lediglich solche vom Typ $(\text{RO})_6\text{W}$, die wohl nicht mehr als Ester einer Wolframsäure anzusprechen sind. Aus diesem Grund haben wir uns im Rahmen dieser Arbeit auch nicht mit Siloxyverbindungen des Wolframs beschäftigt.

IV. Alkylsiloxy-titan-Verbindungen und ihre Derivate

Das erste Element der 4. Nebengruppe des Periodensystems, das Titan, bildet in seiner Oxydationsstufe +4 ein amphoterer Hydroxyd und ein amphoterer Dioxyd, die sich als freie Titan"säure" und als das Anhydrid dieser Säure, oder als basisches Hydroxyd oder basisches Oxyd auffassen lassen. Dementsprechend kann nicht entschieden werden, ob die zugehörigen Tetra-alkoxy-titan-Verbindungen $(\text{RO})_4\text{Ti}$ als Ester der Titan"säure" oder als Alkoholate des Titans aufzufassen sind. Die gleichen Überlegungen gelten ohne Einschränkung für die analogen Alkylsiloxy-titan-Verbindungen und deren Derivate, von denen an dieser Stelle kurz die Rede sein soll.

Bei einer Übersicht über Alkoxytitanverbindungen fiel bereits auf, dass diese Verbindungsklasse erst im Verlaufe der letzten Jahre wirklich eingehend bearbeitet wurde und dass unsere tiefergehende Kenntnis über Alkoxytitanverbindungen nur einigen wenigen Arbeitskreisen zu verdanken ist ^{150, 151}.

Das gleiche gilt nun in noch höherem Masse für die Alkylsiloxytitanverbindungen. Während solche Substanzen noch vor 5 Jahren vollkommen unbekannt waren, sind wir heute über ihre wesentlichen Eigenschaften und über viele ihrer Derivate recht gut informiert. Auch diese Ergebnisse gehen auf die Untersuchungen einiger weniger Forschergruppen zurück. Das ist insofern besonders zu betonen, weil die übrige Chemie der Alkylsilanolate, der Alkylsilyl ester und der Alkylsiloxymetallverbindungen von einer sehr grossen Zahl von Wissenschaftlern praktisch stückchenweise zusammengetragen wurde.

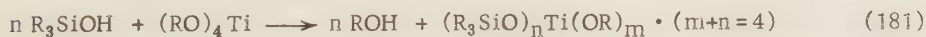
1. Tetrakis-Trialkylsiloxo-titanverbindungen

Unseres Wissens haben W.D. ENGLISH und L.H. SOMMER im Jahre 1955 erstmals eine Alkylsiloxytitanverbindung erhalten und beschrieben ¹⁵². Die Autoren waren deshalb dazu in der Lage, weil sie selbst wenige Jahre vorher Erfahrungen im Umgang mit Metallsilanolaten sammeln konnten ^{3,4}. Sie setzten Titan-tetrachlorid mit Trimethylsilanol in Gegenwart von Ammoniak zum tetrakis-Trimethylsiloxo-titan und Ammoniumchlorid um.



Bald darauf berichteten auch V.A. ZEITLER und Ch.H. BROWN über eine ähnliche Darstellung der gleichen Verbindung ¹⁵³.

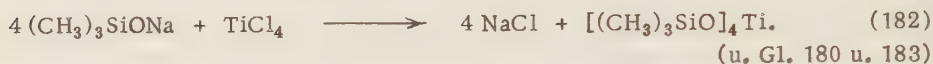
In den folgenden 2 Jahren blieben dann weitere Publikationen zu diesem Thema von amerikanischen Autoren aus. Lediglich J.D. DANFORTH berichtete 1958 über eine interessante neue Methode, die es gestattete, aus Tetraalkoxytitanverbindungen durch Umesterung mit Alkylsilanolen tetrakis-Trialkylsiloxo-titanverbindungen zu synthetisieren ¹⁵⁴:



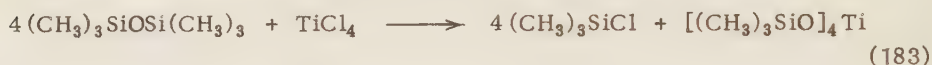
Auch die Zwischenstufen dieser Reaktion, die gemischten Alkoxy-Alkylsiloxo-titanverbindungen, sind fassbar.

Seit dem Jahre 1957 haben sich dann gleichzeitig zwei russische Arbeitskreise in die Untersuchungen über Alkylsiloxo-titanverbindungen eingeschaltet. Sie veröffentlichten in den folgenden zwei Jahren eine ganze Reihe neuer Ergebnisse, die sich gegenseitig teils gut ergänzten, teils aber auch überschnitten. Diese Publikationen erschienen alle im Laufe unserer eigenen Untersuchungen und machten schliesslich eigene Arbeiten auf diesem Sektor unseres Themas unnötig und überflüssig.

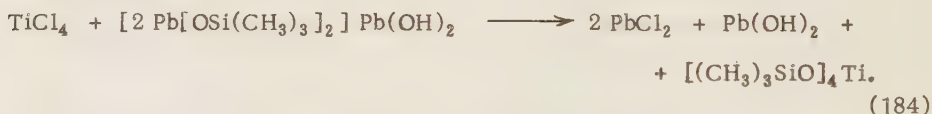
Die Schule um M. G. WORONKOW vom Leningrader Institut für Silikatforschung und anorganische Polymere, die wir im Laufe dieser Arbeit schon mehrmals zitieren konnten, begann ihre Arbeiten über Titan-Derivate mit der Darstellung von tetrakis-Trialkylsiloxytitanverbindungen ^{155, 156}. Sie ging dazu wie die oben erwähnten amerikanischen Autoren von Titan-tetrachlorid aus, das sie abwechselnd mit Alkylsilanolen, Alkali-alkylsilanolaten und Alkylsiloxanen zur Reaktion brachten. Die ersten beiden Methoden führen auch hier in guten Ausbeuten zu den gesuchten Substanzen:



Aus Siloxanen und TiCl_4 entstehen neben diesen Verbindungen verschiedene Zwischenstufen, die im folgenden Kapitel kurz behandelt werden (Gl. 185 bis 187). Das Endprodukt wird gebildet nach der Gleichung:



Eine letzte Möglichkeit zur Synthese solcher Titan-siloxy-Verbindungen wurde schliesslich von DOLGOV, ORLOV und WORONKOW beschrieben ¹⁵⁷. Danach lässt sich Titan-tetrachlorid auch mit einem Komplexsalz des zweiwertigen Bleis, nämlich mit $[2\text{Pb}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_2]\text{Pb}(\text{OH})_2$ in tetrakis-Trialkylsiloxy-titan-Derivate überführen:



Der zweite russische Arbeitskreis unter der Leitung von K. A. ANDRIANOW am Chemischen Institut der Akademie der Wissenschaften der UdSSR zu Moskau beschrieb in den gleichen Jahren eine ganze Reihe ähnlicher Reaktionen ¹⁵⁸⁻¹⁶³. Es sei lediglich auf eine Arbeit besonders verwiesen ¹⁶⁰, in der ausser den Derivaten der Trialkylsilanole, die meist als monomere Verbindungen auftreten, auch polyvalente Silanole zur Verbindungsbildung herangezogen werden. Es werden in diesem Falle sogenannte "Polyorganosiloxanotitanoxane" gebildet, die als polymere titanhaltige Silikone von Interesse sind.

Erst vor wenigen Monaten nun haben auch englische Autoren sich in die Untersuchung der besprochenen Verbindungen eingeschaltet. D. C. BRADLEY und seine Mitarbeiter, die sich lange Jahre mit Alkoxyderivaten vieler Elemente, vor allem der Nebengruppenmetalle, befassten, dehnten ihre Arbeiten nun auf Alkyl-siloxyderivate von Übergangsmetallen aus. Entsprechend dieser Entwicklung gingen BRADLEYs Synthesen von tetrakis-Trialkylsiloxytitanverbindungen von den analogen Tetraalkoxytitanen aus ^{164, 165}. Es sei hier auf die Ähnlichkeit mit den

Arbeiten von DANFORTH hingewiesen (s. o.). Die Autoren verwendeten ebenfalls Alkylsilanole zu der erwähnten Umesterungsreaktion von Tetraalkoxytitanen und machten das früher heikle Verfahren zu einer gängigen Laboratoriumsmethode zur Darstellung solcher Verbindungen (Gl. 181).

Viel interessanter als diese Abwandlungen der Darstellungsmethoden waren BRADLEYS theoretische Ergebnisse, die in aufschlussreichen Vergleichen mit den ebenfalls von ihm früher eingehend bearbeiteten analogen Alkylverbindungen¹⁵⁰ gipfelten. Die Autoren fanden u.a. dass die Molekulargewichte der Verbindungen vom Typ $(R_3SiO)_4Ti$ in Lösung keineswegs der monomeren Form entsprachen, sondern dass sie wie Verbindungen des Typs $(RO)_4Ti$ mehr oder weniger stark assoziiert sind. Der Grad der Assoziation wechselt in charakteristischer Weise mit der Grösse und dem Bau der Alkylreste R. Daraus und aus Vergleichen mit den analogen Derivaten anderer Übergangsmetalle liessen sich viele neue Erkenntnisse ableiten, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann¹⁶⁶.

2. Trialkylsiloxo-titan-halogenide

Die Verbindungsklasse der Trialkylsiloxytitanhalogenide der allgemeinen Formel $(R_3SiO)_nTiX_m$, ($n+m=4$, X = Halogen, R = Alkyl), wurde von den beiden erwähnten russischen Arbeitskreisen in den gleichen Jahren neu erschlossen. Die Ergebnisse, die weitgehend miteinander übereinstimmen, seien kurz aufgeführt.

N.F. ORLOV und B.N. DOLGOV erhielten aus Titanhalogeniden und Hexaalkyldisiloxanen in verschiedenen Mengenverhältnissen mehrere Typen von Alkylsiloxo-titanhalogeniden, deren Entstehung in den folgenden Gleichungen formuliert ist^{155, 156}; (X = Halogen, R = Alkyl)

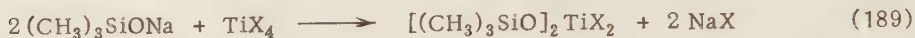
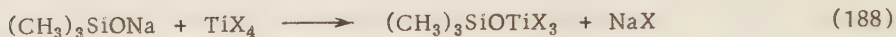


Sämtliche formulierten Zwischenstufen sind bei dieser Reaktion fassbar, soweit sie mit Chloriden und Bromiden durchgeführt wird. Über Fluoride liegen keine Angaben vor, das gleiche gilt für Jodide.

Es sei an dieser Stelle nochmals auf die von uns gefundene Umsetzung von Vanadinoxchlorid und Siloxanen zu Chlorvanadinsäuresilylestern verwiesen, die eine interessante Parallele zu obigen Umsetzungen darstellt (vgl. S. 79).

Die nämlichen Verbindungen vom Typ $(R_3SiO)_nTiX_m$, ($n+m=4$) werden ebenfalls nebeneinander erhalten, wenn man wechselnde Mengen des Trimethylsilanolats mit Titanhalogeniden umsetzt. Wie K. A. ANDRIANOV und V. G. DULOVA

zeigen konnten, laufen diese Reaktionen nach den folgenden Gleichungen ab ¹⁶⁷:



Die Trialkylsiloxytitanverbindungen und ihre Halogenderivate sind alle stark hydrolyseempfindliche Substanzen. Bei Wasserausschluss jedoch sind sie lange haltbar und lassen sich, falls sie monomer aufgebaut sind, im Vakuum unzersetzt destillieren. Sie sind farblose, teils flüssige, teils feste Substanzen, deren Eigenschaft sich gut denen der verwandten Verbindungen angleichen. Einige typische Vertreter sind in der Tabelle auf S. 127 aufgeführt.

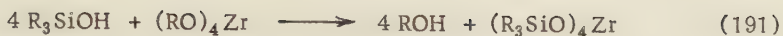
3. Patentliteratur

Die erwähnten Titanverbindungen tauchen in letzter Zeit auch häufiger in Patentschriften auf, so dass es nicht versäumt werden soll auch darauf kurz hinzuweisen. Die erste Reihe von russischen Patenten wurde den Arbeiten von M. G. WORONKOW und Mitarbeitern zugeteilt ^{168, 169}. Sie beinhalten im wesentlichen die schon oben aufgeführten Darstellungsverfahren der genannten Verbindungsklasse. Die anderen beiden Patentschriften gelten Verfahren der DOW CORNING Corp. (Erf. J. W. GILKEY) und schützen ebenfalls die weiter oben behandelten Methoden zur Gewinnung von Siloxytitanderivaten ¹⁷⁰. Was Einzelheiten betrifft, muss auf die jeweiligen Original-Patentschriften verwiesen werden. Mit Hydriden partiell reduzierte Siloxytitanverbindungen sollen neuerdings auch zur Polymerisation von Olefinen brauchbar sein. Ausser einigen Versammlungsberichten liegen dafür jedoch noch keine definierten Angaben vor und es bleibt abzuwarten, inwieweit sich diese Verfahren bewähren ¹⁷¹.

V. Trialkylsiloxy-Verbindungen des Zirkons und Hafniums

Das letzte Kapitel hat gezeigt, dass sich die Chemie der Alkylsiloxytitanverbindungen im Laufe von nur fünf Jahren zu einem beachtlichen Umfang entwickelt hat. Das gilt in keiner Weise für die homologen Elemente des Titans, das Zirkon und Hafnium. Erst D. C. BRADLEY und seine Mitarbeiter berichteten 1959 im Rahmen der ersten Arbeit über "Alkylsiloxy-Verbindungen von Metallen, I", die wir beim Titan bereits zitiert haben ¹⁶⁵, über die Darstellung und die Eigenschaften von tetrakis-Trialkylsiloxyzirkonverbindungen der allgemeinen Formel $(\text{R}_3\text{SiO})_4\text{Zr}$.

Diese Verbindungen werden in Analogie zu den Derivaten des Titans ebenfalls durch Umesterung von Tetraalkoxyzirkonverbindungen mit Trialkylsilanolen erhalten:



Sie gleichen in ihren Eigenschaften sehr den Titanverbindungen. BRADLEY und Mitarbeiter untersuchten auch an ihnen die Stärke der Assoziation in Lösungen und leiteten aus diesen Ergebnissen wertvolle Erkenntnisse über den räumlichen Aufbau der Verbindungen und das koordinative Verhalten des Zentralatoms Zirkon ab. Die Vergleiche der Verbindungen mit den ebenfalls von BRADLEY schon früher dargestellten Tetraalkoxyzirkonen $(\text{RO})_4\text{Zr}$ gibt weitere interessante Hinweise auf die koordinativen Verhältnisse, die sich mit Veränderungen der gebundenen Alkylreste gesetzmässig ändern ^{166, 150}.

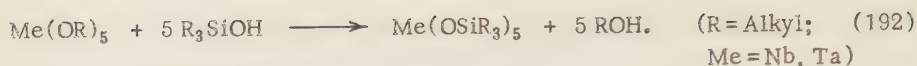
Für eine Darstellung von analogen Derivaten des Metalls Hafnium haben wir bisher keinerlei Anhaltspunkte gefunden. Auch die vorher zitierten englischen Autoren haben bisher keine diesbezüglichen Anmerkungen gebracht. Da die zu erwartenden Alkylsiloxy-hafnium-Verbindungen sicher eindeutig unter die Metallalkylsiloxyverbindungen zu zählen sein dürften, nicht aber zu den Alkylsilyl-estern anorganischer Sauerstoffsäuren, haben wir uns selbst nicht mit deren Darstellung und Eigenschaften befasst.

VI. Alkylsiloxyderivate der Elemente Niob und Tantal

Das in der 5. Nebengruppe des Periodensystems über dem Niob und Tantal stehende Element Vanadin bildet in seiner Oxydationsstufe +5 Alkylsiloxyderivate, denen die Struktur von Estern der Vanadinsäuren H_3VO_4 und $(\text{HVO}_3)_x$ zuzuordnen ist (vgl. S. 75 ff).

Die Elemente Niob und Tantal hingegen bilden keine Sauerstoffsäuren, denen analoge Zusammensetzungen von der Formel H_3NbO_4 oder $(\text{HNbO}_3)_x$ zukämen, und auch Ester und Salze solcher Säuren sind nicht bekannt. Niob und Tantal sind jedoch in der Lage, Alkoxyverbindungen der allgemeinen Formeln $(\text{RO})_5\text{Nb}$ und $(\text{RO})_5\text{Ta}$ zu bilden ¹⁶⁵. Diese Alkylderivate der hypothetischen Hydroxyde $(\text{HO})_5\text{Nb}$ und $(\text{HO})_5\text{Ta}$ sind weder als Alkylester einer Säure des Niobs oder Tantals, noch als Metallalkoholate aufzufassen. Man hat sie deshalb schlechthin als Alkoxyderivate der Metalle bezeichnet. Das gleiche ist mit den analogen Alkylsiloxyverbindungen geschehen, von denen hier kurz die Rede sein soll.

Die Darstellung sowohl der Alkoxy- wie auch der Alkylsiloxyderivate der Elemente Niob und Tantal ist das ausschliessliche Verdienst von D. C. BRADLEY ¹⁶⁵ und seinen Mitarbeitern, die in den letzten Jahren eingehende Versuche diesem Thema gewidmet haben. Wie bei den Elementen Titan und Zirkon (s. o.) gingen die Autoren zur Synthese von Alkylsiloxyderivaten des Niobs und Tantals von den entsprechenden Alkoxyverbindungen dieser Metalle aus. Durch Umesterung mit Alkylsilanolen wurden die Alkohole in Freiheit gesetzt. Die Reaktionen lassen sich demnach wie folgt formulieren:



(Pentakis-Trialkylsiloxo)-niob oder -tantal sind farblose, destillierbare Substanzen, die von Wasser leicht zu Alkylsilanolen und Metallhydroxyden bzw. -oxyden hydrolysiert werden. Sie zeigen damit ähnliche Eigenschaften wie die entsprechenden Verbindungen der Elemente Ti, Zr und Zinn (vgl. S. 105, 110) und ordnen sich gut ein in die allgemeinen Regeln, die für Alkylsiloxyderivate der meisten Elemente aufstellbar sind.

Je ein typischer Vertreter dieser neuen Verbindungen des Niobs und Tantals ist in der Tabelle S. 127 aufgenommen worden. Die obigen Literaturangaben ermöglichen weitere Informationen an Hand der Originalarbeiten.

VII. Alkylsiloxyderivate des Poloniums und einiger Actiniden

Das in der 6. Hauptgruppe unter dem Tellur stehende radioaktive Element Polonium war uns nicht zugänglich; eine Untersuchung seiner Silylverbindungen wäre mit den uns zur Verfügung stehenden Mitteln auch nicht durchführbar gewesen.

Eine Reihe der formal unter den Nebengruppenelementen stehenden Actiniden, vor allem das Uran, bilden in ihrer höchsten Wertigkeitsstufe Sauerstoffsäuren, von denen sich theoretisch Alkylsilylester bzw. Alkylsiloxyderivate ableiten lassen. Die über analoge Alkoxyverbindungen vorliegende Literatur zeigte jedoch, dass solchen Verbindungen weitgehend der Charakter von Metall-alkoxyden zukommt, nicht aber der von Estern¹⁷²⁻¹⁷⁵. Das steht in guter Übereinstimmung mit dem Befund, dass die entsprechenden Säureanhydride, wie etwa UO_3 , ausgeprägten amphoteren Charakter zeigen. Für diese Elemente gilt also das gleiche wie für die auf den letzten Seiten aufgezählten Elemente des Übergangsgebiets. Es liegen bisher keine Ergebnisse darüber vor.

VIII. Alkylsiloxyderivate der Elemente der 8. Nebengruppe

Die Elemente Eisen, Kobalt und Nickel sind nicht in der Lage, in der Oxydationszahl +8 aufzutreten und bilden demgemäss auch keine Sauerstoffsäuren, die sich der Vanadin-, Chrom- oder Übergangsmangansäure vergleichen liessen. Alkylsiloxyderivate der Elemente sind aber auch in tieferen Wertigkeitsstufen bisher nicht beschrieben.

Die übrigen Elemente der 8. Nebengruppe treten dagegen zwar teilweise in achtwertiger Form auf, doch kommt diesen Verbindungen sehr starke Oxydationskraft zu. Eine Chemie von Estern der Sauerstoffsäuren dieser Elemente mit achtwertigen Zentralatomen ist jedoch bisher vollkommen unmöglich, da diese Elemente keine solchen Sauerstoffsäuren bilden zu können scheinen.

F. Theoretische Ergebnisse

I. Zum Mechanismus der beschriebenen Darstellungsmethoden

Die vorliegende Arbeit berichtet über eine Fülle von Reaktionen zur Darstellung von Alkylsilylestern verschiedener Säuren, die nach verschiedenen Gesichtspunkten geordnet werden können. Es ist im Zeitalter der Fortschritte der theoretischen Chemie üblich geworden, am Schluss solcher Arbeiten über präparative Untersuchungen sich die Frage vorzulegen, wie die beschriebenen Umsetzungen theoretisch erklärt werden können. Die Frage nach dem Reaktionsmechanismus ist dabei mit Abstand die häufigste und beliebteste. Wir versuchen im folgenden, diesen Forderungen gerecht zu werden, indem wir für einen Grossteil der angeführten Reaktionen eine mechanistische Deutung geben. Wir stützen unsere Annahmen, die experimentell zur Zeit noch nicht beweisbar sind, auf Analogieschlüsse. Zu diesem Zweck haben wir eine grosse Zahl von Arbeiten über Reaktionsmechanismen in der Organosiliciumchemie studiert und deren Ergebnisse mit Erfahrungen der reinen theoretischen organischen Chemie kombiniert. Es sei ausdrücklich darauf hingewiesen, dass es sich, wie erwähnt, um rein theoretische Überlegungen handelt, die das Ziel haben, die experimentellen Gegebenheiten mit dem modernen Stand unserer Kenntnisse über Mechanismen in Einklang zu bringen. Wir hoffen, in späteren Arbeiten einen Teil der aufgestellten Hypothesen mit physikalisch-chemischen Methoden untermauern zu können.

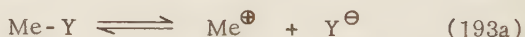
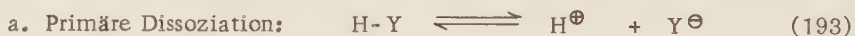
1. Einfache Substitutionsreaktionen

In den letzten 15 Jahren sind vor allem von angelsächsischen Autoren eine ganze Reihe von Arbeiten erschienen, die alle mit grossem Erfolg beweisen konnten, dass Substitutionsreaktionen am Siliciumatom nach einfacheren Gesetzen verlaufen, als dies am Kohlenstoff der Fall ist. Sie konnten zeigen, dass fast alle untersuchten Reaktionen nach dem bimolekularen Schema deutbar sind, das in der organischen Chemie als S_N2 -Reaktion bekannt ist¹⁷⁶. Demgegenüber sind bisher keine echten monomolekular verlaufenden Substitutionen, also Substitutionen nach S_N1 , beobachtet worden, obwohl vorher diesen (rein theoretisch) viel grössere Bedeutung zugeschrieben worden war^{177, 178}. Während in den Jahren um 1950 auf kinetischem Wege der S_N2 -Mechanismus als solcher sichergestellt worden war¹⁷⁹⁻¹⁸⁷, ist es in neuester Zeit sogar gelungen, sich darüber Klarheit zu verschaffen, ob hierbei ebenfalls der Rückseitenangriff nötig ist, der bei S_N2 -Reaktionen am Kohlenstoff fast unerlässlich scheint¹⁸⁸. L. H. SOMMER u. Mitarb. haben sowohl an optisch aktiven Silanen, wie auch an solchen mit Brückenkopfsilicium-Atom interessante Untersuchungen unternommen, die gegen diese Annahme sprechen^{189, 190}. Demnach wird ein Rückseitenangriff nicht bevorzugt (wenn hierzu überhaupt die Möglichkeit besteht); es ist auch

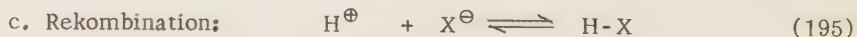
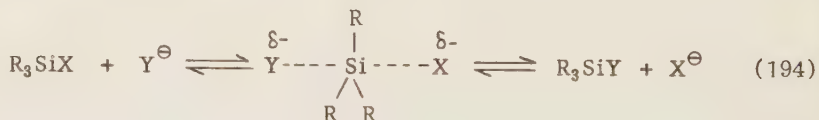
ein sterisch anders gerichteter Angriff durchaus leichter möglich als am Kohlenstoff ^{189, 190}.

Eine Reihe der von uns durchgeführten Umsetzungen lassen sich als solche einfache nucleophile Substitutionen am Silicium deuten. Davon sind zu nennen alle Umsetzungen freier Sauerstoffsäuren mit Alkylhalogensilanen, alle Umsetzungen von Silbersalzen der Sauerstoffsäuren mit Alkylhalogensilanen und ein Teil der Umesterungsreaktionen von Silylestern.

Für alle genannten Reaktionstypen kann mit Sicherheit ein pentakovalenter Zwischenzustand ¹⁸¹ bzw. ein "quinquecovalent silicon intermediate" ¹⁸² angenommen werden. Ein solcher entsteht durch den nucleophilen Angriff eines negativ geladenen Säurerestes auf das Alkylhalogensilan; er zerfällt dann seinerseits unter Abspaltung eines Halogenid-Anions. Das als nucleophiles Agens geforderte Anion entsteht durch Dissoziation der verwendeten Säure oder deren Silbersalz (Gl. 193). Die austretenden Halogenidanionen werden durch die bei diesem Dissoziationsprozess in Freiheit gesetzten Protonen bzw. Metallkationen abgefangen unter Bildung von Halogenwasserstoff bzw. Metallhalogenid (Gl. 195):

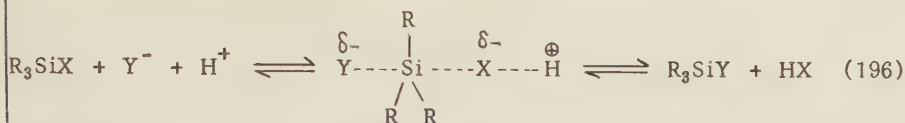


b. Nucleophiler Angriff:



(Y = Säurerest, Me = Metall, X = Halogen, R = Alkyl)

Es steht der Annahme selbstverständlich nichts im Wege, dass die bei der "Primären Dissoziation" entstehenden Protonen oder Metallkationen sich als elektrophile Teilchen den noch in dem Alkylhalogensilanen gebundenen Halogenen nähern und dadurch einen sogenannten Push-Pull-Prozess oder einen "concerted mechanism" verursachen ¹⁷⁹, wie er nachstehend formuliert wird:



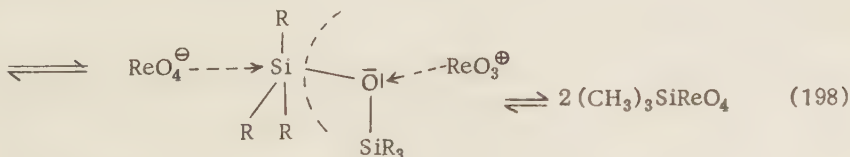
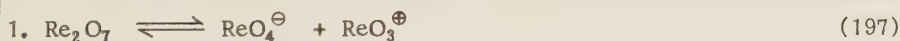
Wir halten diese Annahme in diesem Zusammenhang jedoch nicht für wesentlich. Sie gewinnt erst bei der folgenden Gruppe von Reaktionen grössere Bedeutung.

2. Substitutionen mit "Mehrzentrenprozess"

In unseren präparativen Arbeiten haben wir eine ganze Reihe von Silylestern durch Umsetzung von Säureanhydriden oder Säureoxyhalogeniden mit Siloxanen oder Alkoxysilanen darstellen können. Es fällt nun schwer, auch diese Umsetzungen als einfache nucleophile Substitutionen zu erklären. Wir neigen diesbezüglich zu der Annahme, dass es sich dabei um Substitutionen mit Mehrzentrenprozessen ("concerted mechanism") handelt. Unsere Vorstellungen werden an einigen Beispielen demonstriert:

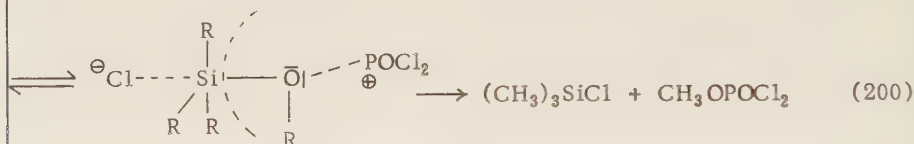
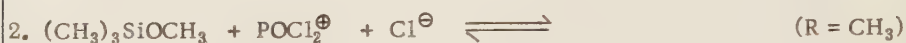
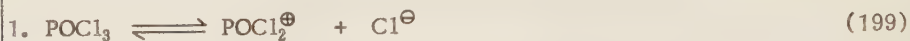
a. Rheniumheptoxyd und Hexamethyldisiloxan

Als Primärschritt der Reaktion von Re_2O_7 mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$ nehmen wir eine Dissoziation des Re_2O_7 nach der Gleichung 197 an; das dabei gebildete Perrhenat-Anion ist in der Lage als nucleophiles Agens zu wirken und das Siliciumatom des Siloxans zu attackieren. Gleichzeitig ist das Perrhenyl-Kation ReO_3^+ als stark elektrophiles Agens ein geradezu idealer Partner für den Siloxansauerstoff. Ein gleichzeitiger Angriff beider Agenzien auf das Siloxan führt zur Spaltung des letzteren unter Bildung von 2 Molekülen Trimethylsilylperrhenat:



b. Phosphoroxychlorid und Trimethylmethoxysilan

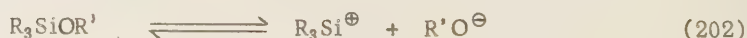
Auch bei der Dissoziation eines Oxyhalogenids wie POCl_3 nach der Gl. 199 entstehen solche Paare von nucleophilen und elektrophilen Teilchen, in unserem Spezialfall ein Halogenid-Ion und Dichlorphosphoryl-Kation, POCl_2^+ . Beide sind erneut in der Lage Siloxane oder Alkoxysilane gleichzeitig anzugreifen, wie es im folgenden formuliert wird:



Auf diese und ähnliche Weise lassen sich sämtliche Umsetzungen von Säureanhydriden, Säurehalogeniden und -oxyhalogeniden mit Alkylsilan-Derivaten auf einfache Weise deuten. Über den nucleophilen Angriff am Silicium, also über den ersten Teil des Mechanismus, haben wir schon im vorhergehenden Kapitel Grundsätzliches gesagt. Der elektrophile Angriff am Brückensauerstoffatom des Siloxans oder Alkoxysilans, also der zweite Bestandteil der Reaktion, ist Gegenstand kurzer Betrachtungen im folgenden Kapitel.

Wir haben den betroffenen Reaktionen in diesem Kapitel besondere Beachtung geschenkt und sie gesondert betrachtet, weil es uns nicht möglich war, sie als reine Substitutionen zu erklären oder sie den nachfolgenden elektrophilen Additionen zuzuordnen. Das war deshalb nicht durchführbar, weil wir keine Handhabe besitzen, zu entscheiden, welcher der beiden Teilmechanismen wirklich der entscheidende ist. Letzten Endes spricht bisher kein Argument gegen die Annahme eines Mehrzentrenmechanismus.

Eine weitere Möglichkeit einer Deutung der betroffenen Reaktionen wäre die Annahme einer Dissoziation des Siloxans oder Alkoxysilans zu Silyl-Kationen und Silanolat- bzw. Alkoholat-Anionen nach den beiden Gleichungen:



Eine solche Ionisation ist jedoch nie, auch unter scharfen Bedingungen nicht, beobachtet worden. Sie ist auch wegen der bedeutenden Stabilisierung der Si-O-Bindungen sehr unwahrscheinlich (s.u.) und würde sehr hohe Aktivierungsenergien erfordern. Dies steht in krassm Gegensatz zu den in unseren Versuchen angewendeten milden Bedingungen und der Leichtigkeit, mit der ein Grossteil der Reaktionen in Wirklichkeit verlaufen ist. Wir glauben diese Annahme deshalb mit gutem Grund verwerfen zu können. Ebenso erscheint uns ein einfacher S_N2 -Mechanismus mit undissoziiertem Siloxan oder Alkoxysilan als nucleophilem Agens nicht sehr wahrscheinlich.

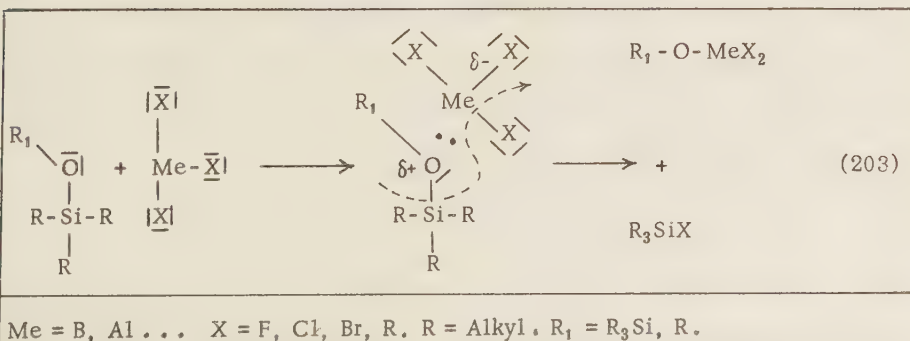
3. Elektrophile Additionen an Alkylsilanderivaten mit nachfolgender Umlagerung

Wir haben im letzten Abschnitt gezeigt, dass sich eine ganze Reihe der beschriebenen Reaktionen durch mehr oder weniger einfache Substitutionsmechanismen erklären lässt. Das ist nun aber für eine bestimmte Zahl anderer Umsetzungen nicht mehr möglich, da sie nicht mit nucleophilen, sondern mit ausgeprägt elektrophilen Teilchen erreicht werden. Wir sind somit gezwungen, einen anderen Reaktionsablauf anzunehmen.

a. Reaktionen von Silanderivaten mit Halogeniden der Elemente der dritten Gruppe des Periodensystems

Wir haben eine Reihe von Arbeiten zitiert, in denen über Reaktionen berichtet wird, bei denen Halogenide des Bors und Aluminiums mit Siloxanen, Alkoxysilanen und Halogensilanen zur Umsetzung gebracht werden. (S. 8 u. 11) Sie verlaufen sämtlich unter Abspaltung von Halogensilanen und Bildung von Siloxyderivaten des Metallhalogenids.

Bereits WIBERG und KRÜERKE³⁵ haben für solche Reaktionen einen Mechanismus angenommen, wonach sich das Metall-Halogenid als LEWISSäure an ein freies Elektronenpaar des Silanderivats anlagert und dieses Addukt unter Halogensilan-Abspaltung die erhaltenen Produkte in Freiheit setzt:



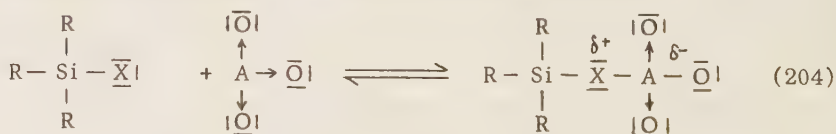
Für die neueren Reaktionen werden fast die gleichen Mechanismen postuliert, die obigen Gedankengänge also als richtig angenommen. Beweise aus irgendwelchen Experimenten (sei es mittels kinetischer Messungen oder radioaktiv markierter Ausgangssubstanzen etc.) liegen hierfür jedoch nicht vor. Wir halten das in diesem Fall aber auch nicht für nötig, da unserer Ansicht nach kein einleuchtender Reaktionsablauf denkbar ist.

Die in der vorhergehenden Abbildung angegebenen Reaktionen sind die bisher einzigen Beispiele in der Organosiliciumchemie gewesen. Man ist bei ihnen erstmals gezwungen, die intermediäre Bildung von Trialkylsilyl-Kationen anzunehmen. Diese äusserst reaktiven Teilchen sind dann sofort in der Lage, sich an ein freies Elektronenpaar des Halogens anzulagern und das Halogenatom schliesslich zur Abdissoziation unter Mitnahme seines bindenden Elektronenpaares zu veranlassen. Diese Annahmen lassen sich nur umgehen, wenn man den Metallhalogeniden auch nucleophilen Charakter zuschreibt und sie sich also mit der Seite des Halogens dem Silicium nähern würden. Das erscheint uns jedoch als un gerechtfertigt.

b. Reaktionen von Silanderivaten mit Oxyden der Elemente der sechsten Gruppe des Periodensystems

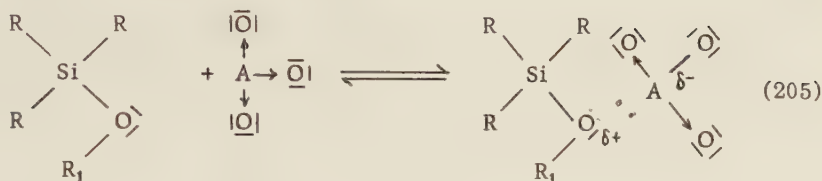
In eigenen Arbeiten haben wir nun eine Reihe interessanter Beispiele für den obigen Reaktionstyp gefunden. Wir haben zu diesem Zweck die Oxyde von Elementen der sechsten Gruppe des Periodensystems, welche ebenfalls ausgeprägte elektrophile Eigenschaften zeigen, mit einigen Typen von Alkylsilanderivaten, die ihrerseits sämtlich über freie Elektronenpaare verfügten, zur Reaktion gebracht. Diese Umsetzungen haben den Vorteil, dass sich an die formal gleiche Primär-Addukt-Bildung lediglich eine Umlagerung, nicht aber eine Aufspaltung anschliesst. Es ist also mit anderen Worten das Produkt der Wanderung eines Silyl-Kations fassbar.

α. Primärreaktion (Addition) aa. Addition an Halogensilane:



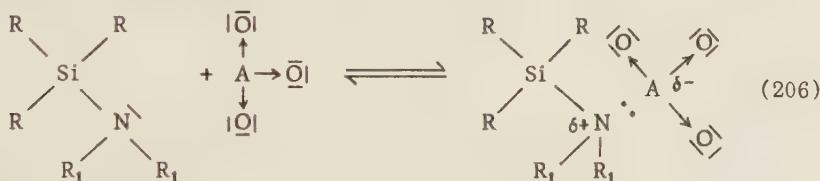
A = S, (Cr) R = Alkyl X = F, Cl, (Br)

ab. Addition an Siloxane und Alkoxysilane:



A = S, (Se), Cr R = Alkyl R₁ = R₃Si, R.

ac. Addition an Aminosilane:



A = S, (Se, Cr) R = Alkyl R₁ = Alkyl, H.

An die vorstehend formulierte Adduktbildung muss sich nun aber nicht zwangsläufig eine Umlagerung anschliessen. Es war im Gegenteil möglich, solche Primärstufen zu isolieren, wenn die fragliche Umlagerung energetisch nicht begünstigt war. Das erste Beispiel haben wir wahrscheinlich im Addukt von SO₃ an Trimethylfluorsilan selbst gefunden (S. 57). M. BECKE-GOEHRING aber brachte noch eindeutiger Ergebnisse am Beispiel des SO₃-Addukts an Hexamethyldisilazan (S. 63) ¹⁰⁶. Wir halten auf Grund dieser Ergebnisse den Primärschritt der Reaktion für gesichert.

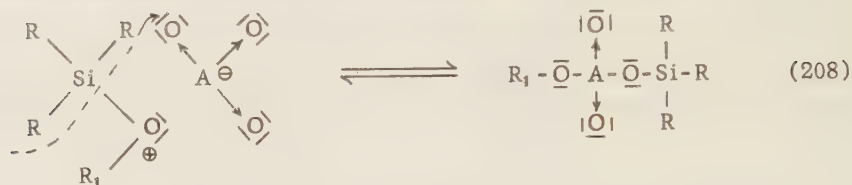
Bei der Mehrzahl der Reaktionen ist die Primärreaktion jedoch sofort von einer Umlagerung gefolgt:

β. Umlagerung der Addukte

aa. Bildung von Halogensulfonsäuresilylestern:



ab. Bildung von Silylethern der Schwefelsäure und Chromsäure:



ac. Bildung von Amidosulfonsäuresilylethern:



In jedem der vorstehend formulierten Fälle verlagert sich die positive Ladung des Brückenatoms (O, N, Halogen) auf das Siliciumatom und dieses tritt als Alkylsilyl-Kation aus, um sich sofort an ein Sauerstoffatom des Säureanhydrids (SO_3 , CrO_3 etc.) anzulagern. Damit wird die negative Ladung desselben neutralisiert und die stabile Struktur des entsprechenden Esters erreicht.

Die extrem leichte Ablösung von Alkylsilyl-Kationen, die bei den beschriebenen Reaktionen schon bei tiefen Temperaturen spontan erfolgt, ist anfangs verwunderlich, wenn man bedenkt, dass Siliciumverbindungen bei anderen Reaktionen einer solchen Kationenbildung mit allen Mitteln auszuweichen versuchen (s. o.)¹⁷⁷⁻¹⁸⁷.

Man hat vor einigen Jahrzehnten mit Sicherheit angenommen, dass Alkylsilyl-Kationen wegen der geringeren Elektronegativität des Siliciums viel stabiler sein sollten als Karbonium-Ionen¹⁷⁷⁻¹⁷⁸. Erst als sich bei vielen Experimenten das Gegenteil zeigte, ist man davon abgekommen. Eine Erklärung für diese überraschenden Verhältnisse brachten die spektroskopischen Untersuchungen von Alkylsilanderivaten. Diese haben bewiesen, dass die Atomabstände in Chlorsilanen, Siloxanen u.a. um ein beträchtliches kürzer sind als die berechneten^{106, 191-194}. Diese Bindungsverkürzung tritt immer dann auf, wenn ein beteiligtes Atom über freie Elektronenpaare verfügt (Cl, O, N usw., nicht aber bei C, Si). Man schliesst daraus auf einen partiellen Doppelbindungscharakter unter Einbeziehung dieser freien Elektronenpaare in die leeren 3d-Orbitale des Siliciumatoms. Diese damit verbundene Bindungsverstärkung verhindert die Aufspaltung der betroffenen Bindung nach heterolytischen Schema, welche zu Silylkationen führen müsste.

Die von uns beschriebenen Reaktionen geben nun einen Hinweis auf die Richtigkeit dieser Annahme. Sie zeigen nämlich, dass immer dann, wenn die freien Elektronenpaare des an Silicium gebundenen Atoms in irgendeiner Weise gebunden werden (in unserem Fall durch Adduktbildung), die Bildung von solchen

Silylkationen sofort erleichtert wird, weil ja die zusätzliche Bindungsverstärkung durch π -Bindungen weitgehend aufgehoben wird. Nur wenn das an Silicium gebundene Atom mit ersterem besonders starke Bindungen ausbildet, wie etwa das Fluor, so reicht die Elektronenacceptorwirkung der verwendeten Lewisäure nicht aus, diese Bindung entscheidend zu schwächen (s.o.). Das gleiche kann der Fall sein bei grosser sterischer Hinderung und besonders grosser Bindungsstabilisierung, wie etwa im Hexamethyldisilazan (s.o.).

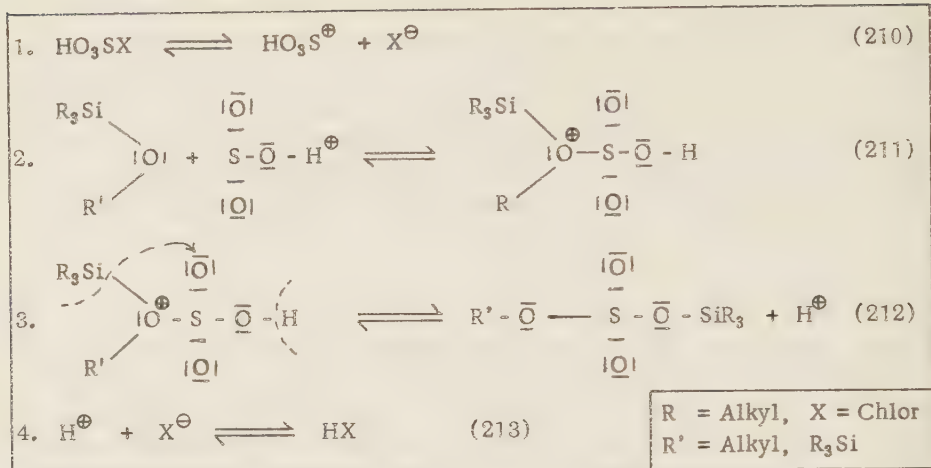
7. Nebenreaktionen

Es laufen nun leider nicht alle analogen Umsetzungen nach diesem einfachen Schema ab. Die Vielfalt der übrigen Einflüsse verhindert oft einen klaren Reaktionsablauf. Der am meisten störende Faktor ist die schon häufig erwähnte Zerstörung der Addukte durch innermolekulare Autoxydation. Diese unerwünschte Nebenreaktion macht beispielsweise die Isolierung von Silylestern der Bromsulfonsäure, der Halogenchromsäuren, der Selensäure und ihrer Derivate, der Phosphidosulfonsäuren und vor allem auch der Thioschwefelsäuren unmöglich. Mit anderen Worten ist es bisher unter normalen Bedingungen nicht durchführbar, Silthiane mit SO_3 zu Silylthiosulfaten, Halogensilane mit Selentrioxyd zu Halogenselensäuresilylestern u.a. umzulagern. Von diesen Umsetzungen, die vielleicht bei tiefen Temperaturen erfolgreich sein könnten, ist sicher noch eine Bereicherung der Kenntnisse zu erwarten.

c. Reaktionen von Silanderivaten mit Halogensulfonsäuren

Einen letzten Spezialfall von "elektrophiler Addition mit nachfolgender Umlagerung" lernen wir in den Sulfurierungen von Alkylsiloxanen, Alkylalkoxysilanen und Alkylaminosilanen kennen. Diese Reaktionen unterscheiden sich von den vorhergehenden dadurch, dass das elektrophile Teilchen nicht ein freies Säureanhydrid sondern ein geladenes Teilchen darstellt, das durch eine Primärdissoziation der Halogensulfonsäure entsteht (Gl. 210). Die so entstandenen HO_3S -Kationen wirken in gleicher Weise wie SO_3 als Lewisäuren auf die Silanverbindung, also in Form einer Addition nach der Gl. 211. Die erhaltenen Addukte unterliegen nun wieder einer Umlagerung unter Wanderung von Alkylsilyl-Kationen an ein Sauerstoffatom des $[\text{SO}_3\text{H}]^+$ und gleichzeitiger Abdissoziation eines Protons (Gl. 212). Letzteres rekombiniert mit dem in der Primärdissoziation gebildeten Halogenid-Anion (Gl. 213).

Abweichungen von dieser Konzeption beobachtet man bei der Fluorsulfonsäure, da der dabei formal gebildete Fluorwasserstoff wegen seiner hohen Affinität gegenüber Siliciumverbindungen leicht in der Lage ist, diese unter Bildung von Fluorsilanen zu spalten. Das obige Schema gilt daher nur für Chlorsulfonsäure ohne Einschränkung. Der am Beispiel der Alkylsiloxane demonstrierte Reaktionsablauf lässt sich leicht sinngemäss auf die Aminosilane übertragen (s.o.).



Die Annahme von $\text{HO}_3\text{S}^{\oplus}$ -Kationen ist nicht neu, denn auch bei anderen Sulfurierungen werden diese als die eigentlich angreifenden elektrophilen Teilchen postuliert¹⁹⁵.

Wir umgehen mit obigem Mechanismus die Schwierigkeiten, die sich bei Annahme einer reinen Substitutionsreaktion ergeben würden. Man wäre nämlich gezwungen, die intermediäre Bildung von Silanolat-Anionen zu formulieren, was uns unter den herrschenden Reaktionsbedingungen als recht unwahrscheinlich erscheint.

II. Reaktionen der Alkylsilylester anorganischer Sauerstoffsäuren

1. Solvolysereaktionen und ihre Produkte

Die Solvolysereaktionen von Alkylestern vieler Sauerstoffsäuren waren jahrzehntelang Gegenstand einer grossen Zahl von Untersuchungen. An vielen Beispielen ist gezeigt worden, dass solche Solvolysen von einer ganzen Reihe von Faktoren bestimmt werden, dass sie nach verschiedenem Schema ablaufen und dass demnach die Produkte recht unterschiedlich sein können.

Man bediente sich zu diesem Zweck der Verfolgung von Solvolysen optisch aktiver Ester mit physikalischen Methoden, die sowohl Änderungen der optischen Aktivität wie auch kinetische Beobachtungen und Messungen zuließen, und hat gefunden, dass die Umsetzungen sowohl nach $\text{S}_{\text{N}}1$ als auch nach $\text{S}_{\text{N}}2$ verlaufen können¹⁹⁶⁻¹⁹⁷. Selbstverständlich wird der monomolekulare Verlauf vor allem bei Estern tertiärer Alkohole beobachtet und macht in der Erklärung keine Schwierigkeiten. Die bimolekularen Substitutionen jedoch sind noch einmal aufzuteilen

in solche, bei denen das nukleophile Agens am Kohlenstoff des Alkylrestes angreift, und in andere, bei denen das Zentralatom des Säurerestes attackiert wird. Die Auswertung der Kinetik und die Betrachtung der Befunde, ob die entstehenden Alkohole mit Retention, Racemisierung oder Walden-Umkehr erhalten werden, ermöglicht in den meisten Fällen eine recht eindeutige Klärung des Tatbestandes.

Bei der Solvolyse von Silylestern hingegen liegen vergleichsweise nur äusserst lückenhafte Angaben darüber vor, in welcher Weise diese verlaufen (S. 72). Es ist lediglich einwandfrei festgestellt, dass in keinem Falle S_N1 -Reaktion vorliegt, weil die Bildung von Silyl-Kationen energetisch grosse Schwierigkeiten macht (s.o.). Das bedeutet eine grosse Erleichterung, da also nur noch entschieden zu werden braucht, ob die bimolekulare nukleophile Substitution nach S_N2 am Silicium oder am Zentralatom des Säurerestes verläuft. Diese Unterscheidung war bisher nicht möglich, da Solvolysen von Silylestern zu rasch verlaufen, um kinetisch verfolgt zu werden. Untersuchungen mit optisch aktiven Silanol-Derivaten sind aber auf Grund der Schwerzugänglichkeit solcher Silanole bisher nicht durchgeführt worden.

Man ist wohl berechtigt zu der Annahme, dass ein Grossteil der Solvolysen durch S_N2 -Reaktion am Silicium erklärbar ist, da sonst nicht einzusehen wäre, warum diese Reaktionen so viel schneller verlaufen wie die entsprechenden Solvolysen der analogen Kohlenstoffverbindungen. Der Beweis für diese Annahme aber steht noch aus.

Die Natur der Produkte erlaubte bisher keinen solchen Beweis, da eine Reihe von Folgereaktionen nicht auszuschliessen ist. Solche Folgereaktionen könnten ein falsches Bild des Reaktionsablaufs vortäuschen. Dies sei zum Schluss an einem Beispiel erläutert:

Bei der Alkoholyse von bis-Trimethylsilylsulfat entsteht bei der Annahme einer S_N2 -Reaktion am Schwefel primär Trimethylsilanol und Trimethylsilyl-alkylsulfat. Die Umesterung dieser Primärprodukte kann zu Trimethylsilyl-hydrogensulfat und Trimethylalkoxysilan führen. Letztere sind aber die Primärprodukte einer S_N2 -Reaktion am Silicium. Analoges gilt für die zweite Stufe der Reaktion. Darüber hinaus ist eine Kondensation von Silanolen zu Siloxanen und Wasser nicht zu vernachlässigen; dieses "Kondensationswasser" ist dazu geeignet den wahren Reaktionsverlauf noch weiter zu verschleiern.

2. Intermolekulare Kondensationen bei Alkylsilylestern

Die vorliegende Arbeit bringt an einigen Stellen Beispiele für die intermolekulare Kondensation von Silylestern unter Abspaltung von Siloxanen und Bildung von polymeren Silylestern oder Säureanhydriden. Diese Kondensationen sind schon bei milden Bedingungen möglich, sie verlaufen jedoch meist erst bei höherer

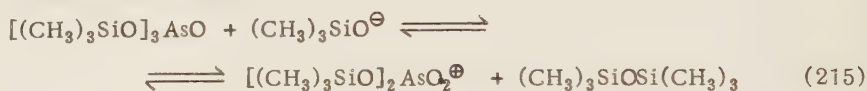
Temperatur mit merklicher Geschwindigkeit, vorausgesetzt, dass reine Substanzen betrachtet werden. (In vielen Fällen ist eine analoge Kondensation von Alkylestern garnicht möglich, oder nur unter drastischen Bedingungen.)

Wir schlagen für solche Kondensationen eine primäre Dissoziation der Silylester in Silanolat-Anionen und kationische Säurereste vor; dies ist im folgenden am Beispiel des tris-Trimethylsilylarsenats formuliert. Diese Silanolat-Anionen greifen ein weiteres Estermolekül nach nucleophilem Schema am Silicium an. Es entsteht das geforderte Siloxan und, durch Rekombination des Silylarsenat-Anions mit dem Silylarsenyl-Kation, der kondensierte Silylester:

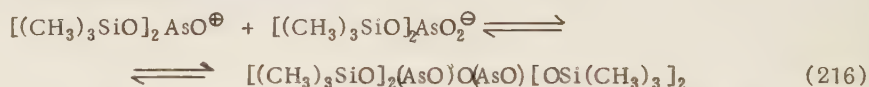
a. Primäre Dissoziation:



b. Nucleophiler Angriff:



c. Rekombination:



Die beschriebenen Vorgänge können sich selbstverständlich wiederholen, so dass Silylester der Metasäuren und schliesslich die freien Säureanhydride entstehen. So z.B. zerfällt Dimethylsilylsulfat zu SO_3 und Siloxan, Trimethylsilylarsenat über Silyldiarsenat zum Silylmetaarsenat usw.

Die gegebene Erklärung halten wir für wesentlich einleuchtender als einen Primärzerfall des Silylesters in Silyl-Kationen und Silylphosphat-Anionen, der ja theoretisch ebenfalls denkbar wäre. Die dafür verantwortlichen Gründe wurden bereits mehrmals erwähnt (s.o.).

III. Zur Konstitution der Alkylsilylester anorganischer Sauerstoffsäuren

In jüngster Zeit wurde wiederholt Kritik daran geübt, dass die Verbindungen, über die die vorliegende Arbeit berichtet, als "Ester der Sauerstoffsäuren" klassifiziert werden ¹⁹⁸. Vor allem U. WANNAGAT und Mitarb. haben, wie erwähnt (S. 72), versucht zu beweisen, dass die betroffenen Substanzen besser als Säureanhydride der jeweiligen Säure und der (hypothetischen) Alkylkieselsäuren zu behandeln seien. Das Prinzip ihrer Untersuchungen haben wir bereits angedeutet.

Wir sind trotzdem bei der angegriffenen Formulierung von "Silylestern" geblieben, da uns triftige Gründe dafür fehlten, davon abzugehen. Wir sind mit anderen Autoren der Meinung, dass man mit grösserem Recht von Silanolen spricht, als von Alkylkieselsäuren. (H. GILMAN und G.E. DUNN: "The silanols behave like alcohols in their reactions with acids." ^{178 b}.) Wenn die Ester dieser Silanole trotzdem eine gesteigerte Reaktivität der Si-O-Bindung zeigen, so ist das nur auf die grössere Neigung des Siliciums zur Ausbildung der Koordinationszahl 5 (und damit auf die Erleichterung der nucleophilen Substitution) zurückzuführen, nicht aber auf eine besonders schwache oder polare Bindung. Die Produkte der Solvolysereaktionen geben lediglich einen Hinweis auf eben diesen Mechanismus (s.o.), nicht aber auf die Struktur der zu spaltenden Verbindung. Nicht zuletzt ist eine Benennung der Verbindungen mit der "Esternomenklatur" wesentlich einfacher und eindeutiger, als eine "Anhydridnomenklatur".

Es gibt darüber hinaus in der theoretischen Chemie keine Definitionen für "Ester" oder "Anhydride", die gleichzeitig einen Anspruch auf die Beschreibung der dabei vorliegenden Bindungsverhältnisse erheben. Eine Unterscheidung zwischen den Formeln (B) und (C) auf S. 72 ist also auf dieser Basis gegenstandslos. Die Formel A wird sowieso von niemandem angenommen, da sie mit keinem der Experimentalbefunde in Einklang zu bringen wäre. Sie ist im Gegenteil als vollkommen falsch anzusprechen, da man über die Bindungsverstärkung der Si-O-Bindungen durch zusätzliche $d\pi-p\pi$ -Bindungen heute gut informiert ist, keinesfalls aber mehr einen Ionencharakter annehmen darf. Eine interessante Zusammenfassung solcher Bindungsprobleme gibt der Artikel über "Chemistry of silicon involving probable use of d-type orbitals" von F.G.A. STONE und D. SEYFERTH ¹⁹⁴.

	0	1	2	3	4	5	6	7
	a	b	a	b	a	b	a	b
1	Nn	H						
2	He	Li	Be	B	C	(N)	O	F
3	Ne	Na	Mg	Al	Si	(P)	(S)	Cl
4	Ar	K	Ca	Sc	Ti	(V)	(Cr)	Mn
4	Fe Co Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	(As)	(Se)	Br
5	Kr	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc
5	Ru Rh Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
6	Xe	Cs	Ba	La-Cp	Hf	Ta	W	(Re)
6	Os Ir Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At
7	Rn	Fr	Ra	Ac-No				

Periodensystem der Elemente II (1960)

--- Grenze zwischen Elementen, die Alkylsilylester bilden und den Elementen, von denen sich Alkylsiloxyverbindungen ableiten.

— Grenze zwischen Elementen, die Alkylsilanolate bilden und den zuletzt genannten Elementen.

 Alkylsilanolate bekannt

 Alkylsilylester bekannt

 Alkylsiloxyverbindungen bekannt

 Das Element ist zur Verbindungsbildung nicht befähigt.

 Das Element bildet aus speziellen Gründen keine Alkylsilylester (z.B.: Die Sauerstoffsäuren sind nicht existent, die Oxydationskraft der maximalen Wertigkeit ist zu gross, die maximale Wertigkeit wird nicht erreicht usw.)

 Das Element und seine Verbindungen sind in präp. Mengen nicht erhältlich.

○ Die vorliegende Arbeit beschreibt neue Ester dieses Elements.

 Noch keine Alkylsiloxyderivate bekannt.

G. Tabellarische Übersicht über die bisher bekannten Grundvertreter
der Alkylsiloxiverbindungen der Elemente des Periodensystems

Formel	Schmelzpunkt (°C)	Siedepunkt / Druck (°C / Torr)
<u>I. Alkylsilanolate</u>		
$\text{LiOSi}(\text{CH}_3)_3$	120° (Zers.)	180° / 1,0
$\text{NaOSi}(\text{CH}_3)_3$	147-150° (Zers.)	150° / 1,0
$\text{KOSi}(\text{CH}_3)_3$	125° (Z.) u. 131-135° (Z.)	-
$\text{Al}[\text{OSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_3$	159°	310° (Subl.)
$\text{AlCl}_2\text{O Si}(\text{CH}_3)_3$	87-88°	145-150° / 1,0
$[(\text{CH}_3)_2\text{SiOAlClO}]_2$	-	165-167° / 4,0
$[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_2\text{Hg}$	Kristalle	-
<u>II. Alkylsilylester</u>		
$[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_3\text{B}$	-	184,5° / 776 u. 48° / 5,0
$[(\text{CH}_3)_3\text{SiOBO}]_3$	visk. Flüss.	n_D^{20} 1,4101
$[(\text{CH}_3)_2\text{SiFO}]_3\text{B}$	Flüss.	n_D^{20} 1,3649
$[(\text{CH}_3)_2\text{SiClO}]_3\text{B}$	"	81,5-82° / 2,0
$(\text{CH}_3)_3\text{SiOB}(\text{CH}_3)_2$	-	80° / 760
$[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_4\text{Si}$	-60°	220,4° / 752
$(\text{CH}_3)_3\text{SiONO}_2$	-	40° / 1,0
$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{NO}_3)_2$	Flüss.	Zers. 10°
$[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_3\text{PO}$	3,5	56-57° / 1,1
$[(\text{CH}_3)_3\text{SiOPO}_2]_x$	glasig, amorph	-
$(\text{CH}_3)_3\text{SiOPO}(\text{OCH}_3)_2$	-	87-88° / 12
$[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_2\text{POOCH}_3$	-	100-101° / 14
$(\text{CH}_3)_3\text{SiOPO}(\text{OH})_2$	69-71°	-
$(\text{CH}_3)_3\text{SiOPOCl}_2$	-22°	63° / 10
$(\text{CH}_3)_3\text{SiOPS}(\text{OCH}_3)_2$	-	83-84° / 12
$[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_2\text{PS}(\text{OCH}_3)$	-	96-98° / 12
$(\text{CH}_3)_3\text{SiSPS}(\text{OCH}_3)_2$	-	44-46° / 0,01
$(\text{CH}_3)_3\text{SiNHPOCl}_2$	94-95°	-
$[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_3\text{AsO}$	-1,5	76-77° / 1,2
$[(\text{CH}_3)_3\text{SiOAsO}_2]_x$	fest, hochpolymer	(Zers.)
$[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_2\text{SO}_2$	56-58°	80° / 3,0
$[(\text{CH}_3)_2\text{SiOSO}_3]_2$	103-121°	145° / 1,0 (Z.)
$[(\text{CH}_3\text{Si})_2(\text{SO}_4)_3]_x$	polymeres Harz	(Zers.)

Formel	Schmelzpunkt (°C)	Siedepunkt / Druck (°C / Torr)
$(\text{CH}_3)_3\text{SiOSO}_3\text{CH}_3$	-28°	201° / 730
$(\text{CH}_3)_3\text{SiOSO}_3\text{C}_2\text{H}_5$	-	65° / 1,5
$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}(\text{OSO}_3\text{CH}_3)$	-	65° / 1,0
$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OSO}_3\text{CH}_3)_2$	-	118° / 1,0
$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OSO}_3\text{CH}_3)_3$	-	138° / 1,0
$(\text{CH}_3)_3\text{SiF SO}_3$	-46,5°	34-34,5° / 1,5
$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_3\text{SCl}$	-26°	168-169° / 730
$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}(\text{O}_3\text{SCl})$	-	68° / 12
$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{O}_3\text{SCl})_2$	-	101° / 12
$\text{CH}_3\text{SiCl}_2(\text{O}_3\text{SCl})$	-	66° / 12 (Zers.)
$(\text{CH}_3)_2\text{SiF}(\text{O}_3\text{SCl})$	-	46-48° / 9,5
$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_3\text{SN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	9,8-10,5°	76° / 1,8
$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_3\text{SNHSi}(\text{CH}_3)_3$	50-51° u. 44°	110-112° / 2,8
$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_3\text{SN}(\text{CH}_3)_2$	7,3-8,1°	71° / 2,0
$(\text{CH}_3)_3\text{SiNHSO}_2\text{NHSi}(\text{CH}_3)_3$	104-105°	92° / 0,01 (Zers.)
$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NSO}_3\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	17,5°	78° / 0,05
$(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_3)\text{NSO}_3\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	-	72° / 0,05
$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_3\text{SC}_6\text{H}_5$	-	104-105° / 2,0
$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{O}_3\text{SC}_6\text{H}_5)_2$	-	202° / 1,5
$\text{CH}_3\text{Si}(\text{O}_3\text{SC}_6\text{H}_5)_3$	58-59°	(Zers.)
$[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_2\text{SeO}_2$	29,5°	62° / 1,0
$[(\text{CH}_3)_2\text{SiOSeO}_3]_x$	59-79°	(Zers.)
$(\text{CH}_3)_3\text{SiClO}_4$	-	35-38 / 14
$[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_3\text{VO}$	-18°	100° / 10
$[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_2\text{VOCl}$	-	53° / 1,0
$(\text{CH}_3)_3\text{SiOVOC}_2$	-39°	35-36° / 1,0
$[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_2\text{CrO}_2$	-	62° / 0,1
$(\text{CH}_3)_3\text{SiOReO}_3$	79,5-80,5°	65-80° / 1,0
III. Alkylsiloxyverbindungen		
$[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_4\text{Sn}$	-	200 / 4,0
$[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_2\text{Sn}$	Nadeln	-
$[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_2\text{Pb}$	weisse Krist.	-
$[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_3\text{Sb}$	-	160° / 1,5
$[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_4\text{Ti}$	-	110° / 10
$(\text{CH}_3)_3\text{SiOTiCl}_3$	Kristalle	67° / 9
$[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_2\text{TiCl}_2$	-	72-73° / 3,0
$[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_3\text{TiCl}$	flüss.	-
$[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_3\text{TiOC}_4\text{H}_9$	-	76-77° / 2,0

Formel	Schmelzpunkt (°C)	Siedepunkt/ Druck (°C/ Torr)
$(\text{CH}_3)_3\text{SiOTi}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$	-	114°/ 13
$[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_2\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$	-	120°/ 14
$[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_3\text{TiOC}_3\text{H}_7$	-	100°/ 2,0
$[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_4\text{Zr}$	152°	135°/ 0,1
$[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_5\text{Nb}$	-	120°/ 0,1
$[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_5\text{Ta}$	80°	84°/ 0,05

H. Beschreibung der Versuche

I. Allgemeine experimentelle Voraussetzungen

1. Ausgangsmaterialien

a. Lösungsmittel

Die durchgeführten Versuche stellen normalerweise keine übermässigen Anforderungen an die Reinheit der verwendeten Lösungsmittel. Es ist lediglich unerlässlich, dieselben absolut trocken zu gebrauchen und sie frei von reduzierenden Verunreinigungen zu halten. Es genügt also Benzol, welches thiophenfrei erhältlich ist, über Natrium zu trocknen und zu destillieren. Diäthyläther und Tetrahydrofuran werden ebenfalls nach den üblichen Verfahren in befriedigender Qualität erhalten. Methylenchlorid wird am besten längere Zeit über Phosphorpentoxyd scharf getrocknet, anschliessend destilliert. Über das häufig verwendete Lösungsmittel Hexamethyldisiloxan s.u.

b. Alkylsilan-Derivate

Von den Firmen Th. GOLDSCHMIDT, Essen und WACKER-CHEMIE, Burghausen wurden uns die benötigten Alkylchlorsilane in reiner Form zur Verfügung gestellt. Sie entsprachen nach einmaliger Destillation in ihren physikalischen Eigenschaften den Angaben in den Handbüchern über Organosiliciumverbindungen. Diese Alkylchlorsilane dienten uns in jedem Fall zur Darstellung anderer Derivate: Hexamethyldisiloxan und Dimethylpolysiloxan lassen sich auf einfache Weise durch Hydrolyse derselben erhalten ⁴⁹. Das gleiche gilt für Octamethylcyclotetrasiloxan, welches durch fraktionierte Destillation aus Dimethylpolysiloxanen erhältlich ist. Die in unsere Versuche eingesetzten Alkylalkoxysilane werden durch Alkoholyse der Chlorsilane nach gängigen Vorschriften dargestellt und gereinigt ⁹¹. Trimethylsilyl-diäthyl-amin war nach der Vorschrift von R. O. SAUER ¹⁹⁹ ebenso rein darstellbar.

c. Freie Säuren

Wir haben verschiedentlich freie Sauerstoffsäuren und Halogensauerstoffsäuren zur Umsetzung gebracht. Von diesen ist wasserfreie Phosphorsäure nach den Vorschriften der Handbücher für anorganische Chemie leicht erhältlich, Chlorsulfonsäure ist in guter Reinheit käuflich, ebenso Benzolsulfonsäure. Die Fluorsulfonsäure haben wir selbst auf umständlichem Wege aus Ammoniumfluorid und Oleum in fast reiner Form hergestellt ²⁰⁰.

d. Silbersalze

Weit häufiger als die freien Säuren wurden deren Silbersalze zu unseren Reaktionen benötigt. Von diesen ist lediglich Silbernitrat in reiner Form käuflich. Silberphosphat, Silberarsenat, Silbervanadat, Silberselenat, Silberpermanganat und Silberperrhenat haben wir nach den üblichen Vorschriften selbst hergestellt ²⁰⁰. Zur Darstellung von Silbermolybdat diente eine neue russische Vorschrift ²⁰¹ und Silberuranat wurde uns dankenswerterweise von Herrn Dr. F. WEIGEL, München zur Verfügung gestellt. Sämtliche Präparate müssen gut getrocknet werden.

e. Säureanhydride

Von den verwendeten Säureanhydriden ist Phosphorpentoxyd, Arsenpentoxyd, Vanadinpentoxyd, Chromtrioxyd und Molybdäntrioxyd im Handel erhältlich. Schwefeltrioxyd haben wir jeweils frisch aus Oleum dargestellt, Manganheptoxyd nach einer Vorschrift von F. FEHER ²⁰⁰ aus Kaliumpermanganat und Rheniumheptoxyd nach verschiedenen Verfahren ^{140, 141} aus elementarem Rhenium.

f. Säurechloride

Phosphoroxychlorid und Sulfurylchlorid sind käufliche Substanzen. Vanadinoxychlorid ²⁰², Pyrophosphorylchlorid ²⁰³ und Rheniumoxychlorid ¹⁴² lassen sich nach den zitierten neuen Verfahren darstellen.

2. Einige experimentelle Grundregeln zum Arbeiten mit Alkylsilylestern

Alkylsilylester sind normalerweise gut zu handhabende Substanzen, die mit den üblichen chemischen Hilfsmitteln und Grundoperationen leicht zu beherrschen sind. Es muss lediglich immer auf peinlichen Ausschluss von Feuchtigkeit geachtet werden. Die verwendeten Apparaturen sind deshalb vorher gut zu trocknen und mit Trockenrohren zu verschliessen. Die Ausgangsmaterialien müssen wasserfrei sein. Ansonsten genügen einfache Schliffgeräte, deren Verbindungsstellen mit Silikonfett gedichtet werden.

Sofern der Säurerest des Esters starke Oxydationskraft besitzt, ist bei allen Versuchen grosse Vorsicht geboten, da diese u.U. zum plötzlichen exothermen Zerfall neigen (Silylchromate, -selenate, -permanganate, -perrhenate, -perchlorate usw.). Bei Temperaturen unter 100°C sind sie jedoch, mit Ausnahme des Chromats, relativ ungefährlich.

II. Die verschiedenen Grundoperationen bei der Darstellung von Alkylsilylestern

1. Silbersalze der Säuren mit Alkylchlorsilanen

Wir geben im folgenden eine allgemeine Vorschrift, die es in Kombination mit der Tabelle 32 erlaubt, sämtliche nach diesem Verfahren darstellbaren Silylester auf einfache Weise zu erhalten:

Eine genau gewogene Menge des scharf getrockneten Silbersalzes wird in einem Zweihals-Schliffkolben in dem geeigneten Lösungsmittel suspendiert und etwa 20 Min. bei Raumtemperatur intensiv gerührt. Bei kleinen Ansätzen genügt ein Magnetrührer, bei grösseren wird ein KPG-Rührer eingesetzt (und dementsprechend ein Dreihalskolben verwendet). Ein Hals des Kolbens ist mit einem Rückflusskühler und dieser mit einem Chlorcalciumrohr verschlossen. Der andere Kolbenhals trägt einen Tropftrichter. Aus letzterem wird, nachdem sich in der Suspension das Verteilungsgleichgewicht eingestellt hat, langsam die auf das Silbersalz stöchiometrisch berechnete Menge Alkylchlorsilan zugegeben. Der Reaktionskolben wird mit einem Kühlbad oder einem Heizbad auf die in der Tabelle 146 angegebene Reaktionstemperatur gebracht. Nach dem Ende der betreffenden Reaktionszeit wird der Tropftrichter gegen eine Umkehrfritte ausgewechselt, der zweite Kolbenhals wird verschlossen. Durch Drehen der Apparatur und Anschalten einer Pumpe mit Trockenrohr wird das Reaktionsgemisch filtriert und der Rückstand zweimal mit jeweils entsprechenden Mengen Lösungsmittel nachgewaschen. Der Rückstand kann im Vakuum getrocknet werden und dient dann zur Bestimmung der Ausbeute, indem man das gebildete Silberchlorid vom nicht umgesetzten Silbersalz trennt (meist mit starker Salpetersäure) und wiegt.

Das Filtrat wird im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand sofort über eine kurze Brücke destilliert oder in einem Sublimationsrohr sublimiert. Wenn nötig, werden diese Operationen wiederholt. Zwischen der Destillations- bzw. Sublimationsapparatur und der Pumpe muss stets eine Kühlfalle mit flüssiger Luft und ein Trockenrohr eingeschaltet sein. Das erhaltene Präparat wird zur Bestimmung der Reinausbeute gewogen und dann analysiert.

Wenn bei kleineren Versuchen kein Wert auf maximale Ausbeuten und vollkommene Reinheit gelegt wird, genügt meist einfaches Dekantieren anstatt der Filtration durch die Umkehrfritte. (Tabelle 32).

Tabelle 32 Ansätze zur Darstellung von Silylestern aus Silbersalzen

Versuch	Silbersalz (Formel)		Chlorsilan (Formel)		Lös.-mittel (Formel) (ml)	Reakt.-zeit (Std.)	Reakt.-temp. (°C)	Produkt (Formel)	
	(g)	(Mol)	(g)	(Mol)				(g)	% d.Th.
1	AgNO ₃		(CH ₃) ₃ SiCl		C ₄ H ₈ O 25	2,5	10	(CH ₃) ₃ SiNO ₃	
	2,0	0,012	1,4	0,013				0,4	28
2	AgNO ₃		(CH ₃) ₂ SiCl ₂		C ₄ H ₈ O 50	2,0	10	(CH ₃) ₂ Si(NO ₃) ₂	
	2,0	0,012	0,8	0,006				0,35	32
3	Ag ₃ PO ₄		(CH ₃) ₃ SiCl		CH ₂ Cl ₂ 27,5	3,5	25	[(CH ₃) ₃ SiO] ₃ PO	
	8,9	0,021	8,1	0,063				5,3	79
4	Ag ₃ AsO ₄		(CH ₃) ₃ SiCl		CH ₂ Cl ₂ 80	1,5	25	[(CH ₃) ₃ SiO] ₃ AsO	
	15,0	0,032	10,7	0,099				2,0	17,1
	15,0	0,032	10,7	0,099				3,5	29,0
6	30,0	0,064	21,0	0,194	80	1,5	25	4,5	18,8
7	Ag ₂ SeO ₄		(CH ₃) ₃ SiCl		C ₆ H ₆ 35	1,5	25	[(CH ₃) ₃ SiO] ₂ SeO ₂	
	3,6	0,01	2,20	0,02				1,7	58,5
8	3,6	0,01	2,20	0,02	50	1,5	20	2,1	72,4
9	Ag ₂ SeO ₄		(CH ₃) ₂ SiCl ₂		C ₆ H ₆ 35	2,5	20	[(CH ₃) ₂ SiOSeO ₃] _x	
	4,75	0,013	1,7	0,0135				1,54	59,0
10	Ag ₃ VO ₄		(CH ₃) ₃ SiCl		CH ₂ Cl ₂ 125	3,5	10	[(CH ₃) ₃ SiO] ₃ VO	
	10,0	0,023	7,4	0,069				3,0	39,5
11	10,0	0,023	7,4	0,069	125	3,5	10	3,5	45,5
12	Ag ₂ MoO ₄		(CH ₃) ₃ SiCl		(CH ₃) ₆ Si ₂ O 50	4	25	Keine Reaktion	
	9,1	0,024	5,2	0,048					
13	9,1	0,024	5,2	0,048	50	10	100		
14	AgMnO ₄		(CH ₃) ₃ SiCl		(CH ₃) ₆ Si ₂ O 10	0,5	0	Zersetzung	
	0,5	0,0022	0,25	0,0023					
15	AgReO ₄		(CH ₃) ₃ SiCl		(CH ₃) ₆ Si ₂ O 25	0,5	25	(CH ₃) ₃ SiOReO ₃	
	1,35	0,0021	0,85	0,0078				1,02	84,0
16	AgReO ₄		(CH ₃) ₂ SiCl ₂		(CH ₃) ₆ Si ₂ O 30	1,5	25	(CH ₃) ₃ SiOReO ₃	
	0,75	0,0021	0,15	0,0015				0,45	66,5
17	AgReO ₄		(CH ₃) ₂ SiCl ₂		C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅ 40	1,0	25	Zersetzung	
	2,0	0,0055	0,35	0,00275					

2. Säureanhydride mit Alkylsiloxanen

Die folgende Vorschrift ist geeignet, in Kombination mit der nachfolgenden Tabelle 33 die experimentelle Durchführung der Darstellung einiger Silylester gemeinsam zu überblicken.

Eine genau gewogene Menge des fein gepulverten und getrockneten Säureanhydrids wird in einem kleinen Schliffkolben in einem Überschuss an Hexamethyldisiloxan suspendiert und für die angegebene Zeit auf die erforderliche Reaktionstemperatur gebracht. Ein Rückflusskühler mit Chlorcalciumrohr verschliesst den Kolben. Nach Beendigung der Umsetzung wird der Kühler durch eine Umkehrfritte ersetzt und, wenn nötig, vom ungelösten Anhydrid oder unlöslichen Zerfallsprodukten (CrO_3 !) unter Luftausschluss abfiltriert. Das im Vakuum vom Überschuss des Siloxans befreite Filtrat liefert bei der anschliessenden Destillation oder Sublimation im Vakuum den gewünschten Ester. Der im Vakuum getrocknete Rückstand kann gewogen werden und erlaubt Aussagen über die zu erwartenden Rohausbeuten.

Nur im Falle des Manganheptoxyds muss die Reaktion durch Kühlung gemässigt und das Anhydrid kann nur in kleinen Anteilen mit grösster Vorsicht zugegeben werden. Das ist durch den Umstand, dass Mn_2O_7 das einzige flüssige Anhydrid darstellt, nicht schwierig. (Trotz dieser Vorkehrungen war das Silylpermanganat in keinem Fall fassbar.)

Die Säureanhydride CrO_3 und Re_2O_7 haben wir nicht nur mit Hexamethyldisiloxan, sondern auch mit Octamethylcyclotetrasiloxan oder Dimethylpolysiloxan ausgeführt. Soweit diese Siloxane ebenfalls im Überschuss eingesetzt wurden, ist das experimentelle Verfahren das gleiche wie oben. Wurden stöchiometrische Mengen verwendet, was nur beim Re_2O_7 möglich war (CrO_3 ist mit stöchiometrischen Mengen Siloxan hochexplosiv !), so erübrigte sich eine gesonderte Beschreibung: Die Reaktion lief nur unter Zersetzung ab.

Tabelle 33 Ansätze zur Darstellung von Silylestern aus Säureanhydriden und Hexamethyldisiloxan

Versuch	Säureanhydrid (Formel)		Hexamethyldi- siloxan		Reakt.-zeit (Std.)	Reakt.-temp. (°C)	Produkte (Formel)	
	(g)	(Mol)	(g)	(Mol)			(g)	(% d.Th.)
18	As_2O_5		38,1	0,23	20	100°	[[CH ₃] ₃ SiO] ₃ AsO	
							0,1	1%
19			38,1	0,23	30	100°		
							0,07	1%
20	V_2O_5		11,4	0,07	50	100°	[[CH ₃] ₃ SiO] ₃ VO	
							0,053	1%
21	CrO_3		5,0	0,038	0,3	100°	[[CH ₃] ₃ SiO] ₂ CrO ₂	
							0,34	26%
22			15,0	0,115	0,5	100°		
							1,77	34%
23	MoO_3		50,0	0,31	100	100°	[[CH ₃] ₃ SiO] ₂ MoO ₂	
							-	-
24	Mn_2O_7		25,0	0,16	10 Min.	-10° - 0°	(CH ₃) ₃ SiOMnO ₃	
							(Zers.)	
25	Re_2O_7		10	0,062	20 Min.	100°	(CH ₃) ₃ SiOReO ₃	
							1,616	99,6%
26	UO_3		15,0	0,115	20	100°	[[CH ₃] ₃ SiO] ₂ UO ₂	
							-	-

Tabelle 34 Ansätze zur Darstellung von Silylestern aus Säureanhydriden und Octamethylcyclotetrasiloxan

Versuch	Säureanhydrid (Formel)		Octamethylcyclo- tetrasiloxan		Reakt.-zeit (Std.)	Reakt.-temp. (°C)	Produkte	
	(g)	(Mol)	(g)	(Mol)			(Bemerkung)	
27	CrO_3		10,0	0,033	1	80°	Chromathaltiges	
							Polymeres, unde- finiert, gelb.	
28	MoO_3		10,0	0,033	10	100°	Keine Reaktion; über 80° dann Blaufärbung.	
29	Re_2O_7		0,46	0,0015	0,5	60°	Zersetzung	

3. Säureanhydride mit Alkylhalogensilanen und Aminosilanen

Die Säureanhydride SO_3 und CrO_3 sowie Re_2O_7 sind auch mit Alkylhalogensilanen, SO_3 auch mit Alkylaminosilanen zur Umsetzung gebracht worden.

Die Ausführung der Reaktion des Re_2O_7 und CrO_3 mit Trimethylchlorsilan ist identisch mit der vorher beschriebenen. Es wird lediglich an Stelle des Siloxans das Chlorsilan eingesetzt (Tabelle 35).

Für die Sulfurierungen mit SO_3 ist jedoch eine eigene Vorschrift nötig:

Das zu sulfurierende Halogensilan oder Aminosilan wird in eine trockene Kühlfalle eingewogen und auf die erforderliche Temperatur gekühlt (Tabelle 35). Das Reaktionsgefäß ist verbunden mit dem Vorstoss einer SO_3 -Bereitungsapparatur, die schon an anderer Stelle mehrfach beschrieben wurde^{91, 96}; die zweite Öffnung des Fallenaufsatzes ist mit einem Chlorcalciumrohr verschlossen, das auf der inneren Seite noch mit P_4O_{10} gefüllt wurde. Das gekühlte Silan wird mit einem kleinen Magnetrührer (durch den umgebenden Dewar hindurch) stark gerührt.

Die benützte SO_3 -Apparatur soll vor der eigentlichen Umsetzung auf einfache Weise geeicht werden. Es ist dazu nötig aus einer gewogenen Menge Oleum langsam SO_3 auszutreiben und die Tropfenzahl des Kondensats mitzuzählen. Am Ende wird das verwendete Oleum zurückgewogen und an Hand dieser Gewichts-differenz das Gewicht eines Tropfens SO_3 festgelegt. Differenzwägungen der ein-kondensierten Menge SO_3 erlauben eine weitere Kontrolle.

Mittels der so erhaltenen Ergebnisse lässt sich leicht die für das eingesetzte Silan nötige Zahl an SO_3 -Tropfen berechnen. Unter guter Rührung des Silans wird diese Menge langsam eingetropft, ohne dass sich das Reaktionsgemisch zu sehr erwärmt. Dann wird der Fallenaufsatz gegen einen Schliffaufsatz mit Chlorcalcium/ P_4O_{10} -Rohr vertauscht und das Produkt langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Überführung in eine Destillationsapparatur werden die erhaltenen Ester im Vakuum fraktioniert. Der vorhandene Überschuss an Silan kann vorher im Vakuum entfernt werden. Sollte unglücklicherweise ein Überschuss SO_3 vorhanden sein, so kann nochmals eine bestimmte Menge Silan zugegeben werden, die diesen Überschuss sofort verbraucht. Auch hierzu ist natürlich gute Kühlung erforderlich.

Tabelle 35 Sulfurierung von Halogensilanen und Aminosilanen mit SO_3

Versuch	SO_3		Silanderivat (Formel)		Reakt.-zeit (Min.)	Reakt.-temp. (°C)	Produkte (Formel)	
	(g)	(Mol)	(g)	(Mol)			(g)	(% d.Th.)
30	6,0	0,075	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ 8,5	0,0785	30	-30	$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_3\text{SCl}$ 11,7	83
31	6,0	0,075	$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ 10,6	0,082	30	-15	$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}(\text{O}_3\text{SiCl})$ 14,2	90
32	12,0	0,150	$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ 10,6	0,082	30	-5	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{O}_3\text{SiCl})_2$ 19,6	90,5
33	2,5	0,031	CH_3SiCl_3 5,0	0,033	30	10	$\text{CH}_3\text{SiCl}_2(\text{O}_3\text{SiCl})$ 4,2	58,5
34	3,3	0,041	$(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ 4,0	0,043	30	-45	$(\text{CH}_3)_3\text{SiF} \cdot \text{SO}_3$ 2,0	28
35	1,05	0,013	$(\text{CH}_3)_3\text{SiN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 2,0	0,0138	30	-60	$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_3\text{SN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 2,5	85
36	1,45	0,018	$(\text{CH}_3)_3\text{SiBr}$ 3,0	0,019	30	-30	Zersetzung (Br_2 , SO_2 etc.)	

Tabelle 36 Reaktion von Säureanhydriden mit Trimethylchlorsilan

Versuch	Säureanhydrid (Formel)		$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$		Reakt.-zeit (Min.)	Reakt.-temp. (°C)	Produkt (Formel)
	(g)	(Mol)	(g)	(Mol)			
37	CrO_3 0,5	0,005	8,5	0,0785	30	57	Lösung von $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_3\text{CrCl}$, später Zersetzung
38	Re_2O_7 1,2	0,0025	8,5	0,0785	30	57	Spuren von $(\text{CH}_3)_3\text{SiOReO}_3$, später Zersetzung

4. Freie Sauerstoffsäuren mit Alkylchlorsilanen

Freie Sauerstoffsäuren reagieren mit Alkylchlorsilanen unter HCl-Entwicklung. Zur Durchführung dieser Umsetzungen, die in der vorliegenden Arbeit nur selten eine Rolle spielten, ist das folgende einfache Verfahren am besten geeignet:

Die gewogene Menge der wasserfreien Säure (im folgenden H_3PO_4 und $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$) wird in einem Zweihalschliffkolben langsam mit der stöchiometrischen Menge Chlorsilan versetzt. Der eine Kolbenhals trägt dazu den Tropftrichter mit dem Chlorsilan, der andere Hals ist mit einem Rückflussfühler verbunden. An diesen schliesst sich ein Chlorcalciumrohr und daran endlich ein Glasrohr, welches an die Oberfläche einer Wasservorlage reicht, an. Dort wird der entwickelte Chlorwasserstoff absorbiert und kann zur Kontrolle acidimetrisch titriert werden. Solange der Kolbeninhalt noch einen festen Brei darstellt, wird gelegentlich umgeschüttelt, später kann magnetisch oder mechanisch gerührt werden. Nachdem alles Chlorsilan zugefügt ist, wird die Umsetzung bei siedendem Wasserbad unter Rückfluss zu Ende geführt und das Reaktionsgemisch nach dem Abkühlen im Vakuum fraktioniert. Nicht umgesetztes Chlorsilan geht dabei als Vorlauf in die Schutzfallen der Pumpe. Es ist günstig, einen geringen Überschuss ($\sim 5\%$) des Chlorsilans einzusetzen, da der entweichende Chlorwasserstoff beträchtliche Mengen dieser leicht flüchtigen Komponente mit sich reisst. Sofern das Produkt nicht destillierbar ist, hinterbleibt es als Rückstand, verständlicherweise in nicht so reiner Form.

Die nachfolgende Tabelle gibt Zahlenangaben für die Umsetzungen mit Benzolsulfonsäure, die Angaben für Silylphosphat haben wir schon auf S. 23 zusammengestellt (Versuch 42 u. 43).

Tabelle 37 Ansätze zur Darstellung von Methylsilylbenzolsulfonaten

Versuch Nr.	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$		Chlorsilan		Reakt.- zeit (Std.)	Reakt.- temp. (°C)	Produkte	
	(g)	(Mol)	(g)	(Mol)			(g)	% d.Th.)
39	16,0	0,1	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ 11	0,1	3-5	60°	$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_3\text{SC}_6\text{H}_5$ 21	91
40	22,0	0,14	$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ 18,5	0,14	3-6	100°	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{O}_3\text{SC}_6\text{H}_5)_2$ 20,5	77
41	7,5	0,0475	CH_3SiCl_3 3,0	0,02	5 Wochen	100°	$\text{CH}_3\text{Si}(\text{O}_3\text{SC}_6\text{H}_5)_3$ 4,6	57

5. Halogensulfonsäuren mit Alkylchlorsilanen

a. Chlorsulfonsäure mit Alkylchlorsilanen

In einem Zweihalsschliffkolben wird eine bekannte Menge reinen Alkylchlorsilans magnetisch stark gerührt und langsam mit der stöchiometrischen Menge (5% Überschuss, s.o.) Chlorsulfonsäure versetzt. Letztere befindet sich in dem an den Kolben angesetzten Tropftrichter, der seinerseits mit einem Chlorcalciumrohr verschlossen ist. Der zweite Kolbenhals ist mit einem Rückflusskühler und dieser mit einem Chlorcalciumrohr verbunden. Aus diesem endlich werden die entstehenden Chlorwasserstoffgase durch ein Glasrohr über ein Absorptionsgefäss mit Wasser geleitet. Das Reaktionsgemisch wird zuerst bei Raumtemperatur, später bei 50°C solange weitergerührt, bis die Gasentwicklung vollkommen aufgehört hat. Nach der Überführung in eine Destillationsapparatur wird das Produkt im Vakuum fraktioniert. Der gesamte Reaktionsverlauf ist in 4-5 Stunden leicht abzuwickeln und liefert in jedem Fall ausgezeichnete Ausbeuten. (Siehe Tabelle 38.)

b. Fluorsulfonsäure und Alkylchlorsilane

Der Reaktionsverlauf bei der Umsetzung von Fluorsulfonsäure mit Alkylchlorsilanen ist der gleiche wie bei der entsprechenden Chlorsulfonsäurereaktion; da jedoch im vorliegenden Falle ausser Chlorwasserstoff noch flüchtige Fluorsilane als gasförmige Produkte entstehen, muss die verwendete Apparatur sinngemäss geändert werden: An den Rückflusskühler der oben geschilderten Apparatur schliesst sich zuerst eine Kühlfalle von -30°C an, in der die Alkylfluorsilane verflüssigt werden. Die restliche Menge Chlorwasserstoff, die sich bei -30°C nicht im Fluorsilan löst, wird wie oben nach Passieren des Chlorcalciumrohres in Wasser absorbiert.

Zu dem im Zweihalsschliffkolben vorgelegten Alkylchlorsilan wird in üblicher Weise die Fluorsulfonsäure zugegeben, wobei sich zügig grössere Mengen Gas entwickeln. Zur Beendigung der Reaktion wird eine Stunde auf etwa 50°C erwärmt, bis die Gasentwicklung beendet ist. Der flüssige Rückstand liefert bei der anschliessenden Fraktionierung im Vakuum den entsprechenden Chlorsulfonsäuresilylester; als nichtflüchtige Nebenprodukte bleiben Kristalle von Silylsulfaten zurück. Über die auftretenden Schwierigkeiten bei der Trennung der entstehenden Ester, wenn ein mehrwertiges Chlorsilan eingesetzt wird, haben wir schon oben berichtet. Das Destillationsschema auf S. 140 macht das nochmals deutlich.

In den Kühlfällen der Apparaturen sammeln sich schwer trennbare Gemische von Chlorwasserstoff, Alkylfluorsilanen und Alkylchlorsilanen. Eine präparative Trennung nach dem folgenden Verfahren hat sich am besten bewährt:

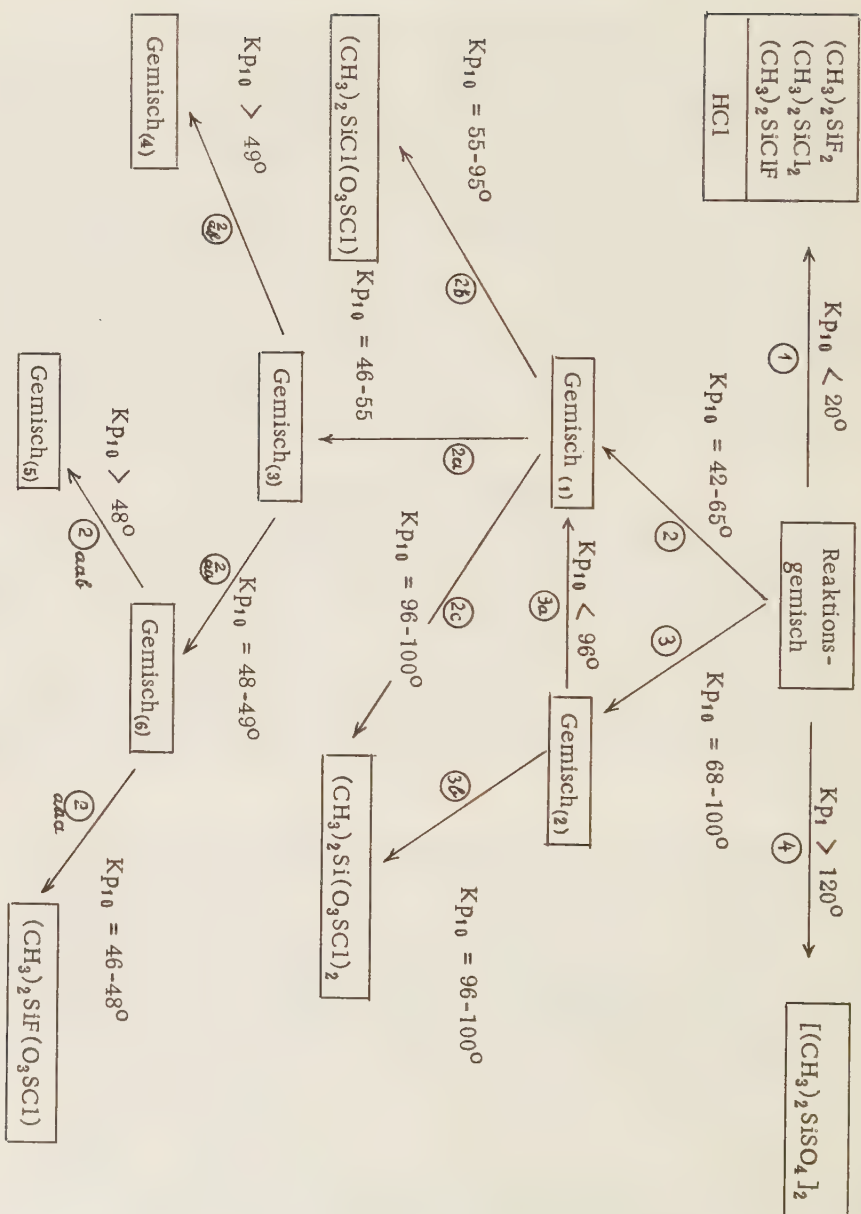


Abb. 3 Destillationsschema der Produkte aus HO_3SF und $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$

Beim Erwärmen des Falleninhalts auf -5°C werden die Hauptmengen des gelösten Chlorwasserstoffs ausgetrieben. Der Rest desselben aber kann nur durch Absorption in Eiswasser von den Fluorsilanen abgetrennt werden. Zu diesem Zweck wird die Falle mit dem Gemisch über ein Chlorcalciumrohr mit einer Waschflasche mit Eiswasser verbunden, welche ihrerseits auch von aussen gut gekühlt ist. Diese Waschflasche ist erneut mit einem Chlorcalciumrohr verbunden, von dem aus die austretenden Fluorsilane erneut in eine Kühlfalle geleitet und dort bei -15°C auskondensiert werden. Enthaltener Chlorwasserstoff löst sich vollständig in der Waschflasche, Alkylfluorsilane aber werden bei tiefen Temperaturen von Wasser nicht hydrolysiert! In der ersten Falle hinterbleiben bei der Destillation, bei der diese auf ca. 40°C erwärmt wird, die als Verunreinigung vorhandenen Alkylchlorosilane. Geringe Mengen derselben, welche mitgerissen wurden, fallen der Hydrolyse in der Waschflasche zum Opfer. Dadurch kondensiert in der letzten Falle reines Alkylfluorsilan aus. Naturgemäss ist die beschriebene Operation mit Verlusten verbunden, so dass die endgültigen Reinausbeuten an Alkylfluorsilanen nunmehr etwas tiefer liegen als erwartet.

6. Halogensulfonsäuren und Alkylsiloxane bzw. -alkoxysilane

a. Chlorsulfonsäure mit Alkylsiloxanen und -alkoxysilanen

Die experimentelle Durchführung von Sulfurierungen der Siloxane und Alkoxysilane entspricht ganz dem bei den Chlorsilanen angegebenen Schema (S. 139): Das in einem Kolben vorgelegte Siloxan oder Alkoxysilan wird langsam mit der Chlorsulfonsäure versetzt und einige Stunden bei den in der Tabelle angegebenen Bedingungen reagieren lassen. Anschliessend sind die Produkte durch Vakuumdestillation erhältlich. Tabelle 38 gibt die zugehörigen Zahlenangaben.

b. Chlorsulfonsäureester mit Alkylsiloxanen

In vollkommen gleicher Weise können die Sulfurierungen mit Silylestern der Chlorsulfonsäure ausgeführt werden. Die Produkte der nach obigem Schema (S. 139, 141) ausgeführten Umsetzungen sind durch Destillation gut zu trennen. Es entsteht dabei kein Chlorwasserstoff, so dass die Gasableitung und die Absorptionsvorlage an der Apparatur entfällt. Zahlenangaben gibt Tabelle 39.

c. Fluorsulfonsäure mit Alkylsiloxanen

Bei den Umsetzungen von Fluorsulfonsäure mit Silanderivaten entstehen in jedem Falle flüchtige Alkylfluorsilane (s.o.). Deshalb hat auch die Reaktion von Siloxanen mit Fluorsulfonsäure nach dem experimentellen Schema von S. 139 zu erfolgen, bei dem diese Produkte in vorgeschalteten Kühlfallen gefasst werden.

Tabelle 38 Reaktion von HO_3SiCl mit Alkylchlorosilanen, Alkylsiloxanen und Alkylalkoxysilanen

Versuch	HO_3SiCl		Silanderivat (Formel)		Reakt.- zeit (Std.)	Reakt.- temp. (°C)	Produkte (Formel)	
	(g)	(Mol)	(g)	(Mol)			(g)	(% d.Th.)
			$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$				$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_3\text{SiCl}$	
44	5,8	0,05	5,4	0,05	2	25	8,0	85
45	17,4	0,15	16,5	0,152	2,5	25	25,0	88,5
			$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$				$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{O}_3\text{SiCl})_2$	
46	11,6	0,10	6,4	0,05	2	35	11,5	79
			$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$				$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}(\text{O}_3\text{SiCl})$	
47	17,4	0,15	19,3	0,15	2,5	35	25,4	81
			CH_3SiCl_3				$\text{CH}_3\text{SiCl}_2(\text{O}_3\text{SiCl})$	
48	11,6	0,10	15,0	0,10	3	50	17,5	76
			$(\text{CH}_3)_6\text{Si}_2\text{O}$				$[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_2\text{SO}_2$	
49	11,6	0,10	16,2	0,10	2+2	25/80	19,8	82
			$[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_x$				$[(\text{CH}_3)_2\text{SiOSO}_3]_x$	
50	16,5	0,137	10,5	0,142	2+2	25/80	18,9	89
			$(\text{CH}_3)_3\text{SiOCH}_3$				$(\text{CH}_3)_3\text{SiOSO}_3\text{CH}_3$	
51	17,4	0,15	15,6	0,15	4	80	5,0	19

Tabelle 39 Reaktion von Trimethylsilylchlorsulfonat mit Hexamethyldisiloxan

Versuch	$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_3\text{SiCl}$	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}_2\text{O}$	Reakt.- zeit (Std.)	Reakt.- temp. (°C)	Produkte
52	5,25 g = 0,0282 Mol	4,52 g = 0,0282 Mol	0,5+2	25/80	1. $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ 2,86 g = 90% 2. $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_2\text{SO}_2$ 6,48 g = 95%

Irgendwelche Abwandlungen sind nicht nötig, abgesehen davon, dass auch hier die Absorptionsvorlage für Chlorwasserstoff entfallen kann. Dementsprechend erübrigt sich auch eine besondere Reinigung der Fluorsilane. Ein Übergang zu höheren Reaktionstemperaturen (auf 100°C) beeinflusst nicht die Produkte, sondern steigert lediglich die Reaktionsgeschwindigkeit. Einzelheiten gibt Tabelle 40.

7. Oxychloride verschiedener Elemente und Alkylsiloxane bzw. Alkylalkoxysilane

a. Phosphor- und Vanadinoxchlorid mit Hexamethyldisiloxan

Das Verfahren zur Darstellung von Chlorphosphorsäure- und Chlorvanadinsäuresilylestern aus den Oxychloriden und Hexamethyldisiloxan ist das gleiche. Die folgende Vorschrift führt zu den in der Tabelle 41 angegebenen Produkten.

In einem Zweihalsschliffkolben mit Tropftrichter und Rückflusskühler wird eine bestimmte Menge des Oxyhalogenids mit einem Überschuss an trockenem Siloxan 2 Stunden langsam am Rückfluss gekocht. Auf dem Kühler ist eine Destillationsbrücke angebracht und diese mit einem Chlorcalciumrohr verschlossen. Nach dem Ende der ersten 2 Stunden wird das Kühlwasser des Rückflusskühlers abgeschaltet, das Gerät wirkt nun als Kolonne. Im folgenden wird nun solange über die Brücke abdestilliert, bis die Destillationstemperatur auf 97°C angestiegen ist. Dann wird das Kühlwasser des Rückflusskühlers wieder angeschaltet und aus dem Tropftrichter das gleiche Volumen Siloxan zugefügt, wie es dem Destillat entspricht. Die Gesamtmenge im Kolben ist also wieder die gleiche wie am Anfang, jedoch mit anderer Zusammensetzung.

Die angegebene Operation wird noch mindestens zweimal wiederholt, bis beim letzten Mal fast kein Trimethylchlorsilan mehr übergeht. (Die Destillationstemperatur steigt sofort auf 98°C.) Die fraktionierte Destillation des Rückstands im Vakuum liefert nun die entsprechenden Silylester der Dichlorsauerstoffsäuren, im Falle des VOCl_3 auch den der Monochlorvanadinsäure. Die Aufarbeitung der vereinigten Destillate vom Anfang des Versuchs, also des Gemischs an Trimethylchlorsilan und Hexamethyldisiloxan, gestaltet sich schwierig, da jeweils noch geringe Mengen des Oxychlorids vorhanden sind. Die analytische Bestimmung von Chlor und Phosphor bzw. Vanadin gibt den sichersten Hinweis auf die Zusammensetzung und auf die zu erwartenden Ausbeuten.

Im Falle des POCl_3 können die Reaktionszeiten beliebig verlängert werden, da keine Nebenreaktionen zu erwarten sind. Bei der VOCl_3 -Reaktion jedoch machen sich solche Nebenreaktionen bald bemerkbar, vor allem Redoxvorgänge und Disproportionierungsreaktionen. Es empfiehlt sich deshalb möglichst rasch zu arbeiten. Ein Zusatz von Katalysatoren wie ZnCl_2 und AlCl_3 beschleunigt die Umsetzungen.

Tabelle 40 Sulfurierungsreaktionen mit Fluorsulfonsäure

Versuch	HO ₃ SF		Silanderivat (Formel) (g) (Mol)	Reaktions- temp. (°C)	zeit (Std.)	(Formel) (g) (Mol)	Produkte (Formel) (g) (g d. Th.)
53	10,8	0,108	(CH ₃) ₃ SiCl 23,2 0,21	40/90	1+2	(CH ₃) ₃ SiF 9,5 95,5	(CH ₃) ₃ SiO ₃ SiCl 17,7 86,7
54	10,8	0,108	23,2 0,21	20/80	1+2	9,2 93,0	16,0 78,6
55	20,0	0,20	(CH ₃) ₂ SiCl ₂ 25,8 0,20	20/90	3+2	(CH ₃) ₂ SiF ₂ 4,4 46,0	(CH ₃) ₂ Si(O ₃ SiCl) ₂ 16,0 55,0
56	15,6	0,156	(CH ₃) ₆ Si ₂ O 6,1 0,0376	20/80	1+3,5	(CH ₃) ₃ SiF 5,5 80,0	Rückstand

Anmerkung: [†]) Die Ausbeuten dieser beiden Produkte sind wegen der Schwierigkeiten bei der Trennung nicht genau bestimmbar.

Tabelle 41 Phosphor- und Vanadinoxychlorid mit Hexamethyldisiloxan

Versuch	Oxychlorid (Formel)		Siloxan (Formel)		Reaktions- zeit		Produkte		
	(ml)	(Mol)	(ml)	(Mol)	(Std.)	temp. (°C)	(Formel)	(g)	(% d.Th.) (Formel)
57 58 59	POCl ₃		(CH ₃) ₆ Si ₂ O				(CH ₃) ₃ SiOPOCl ₂		-
	10,0	0,115	25,0	0,188	2x2	110	1,2	5,3	-
	10,0	0,115	25,0	0,188	3x2	110	2,0	8,9	-
	10,0	0,115	25,0	0,188	3x3	110	2,5	11,5	-
60 61 (60) (61)	VOCl ₃		(CH ₃) ₆ Si ₂ O				1.) (CH ₃) ₃ SiOVOC1 ₂	2.) (CH ₃) ₃ SiCl	
	15,0	0,158	100,0	0,47	1x3	120	20,0	56,0	14,5 85
	15,0	0,158	100,0	0,47	3x3	120	14,5	40,0	27,8 158
							3.) [(CH ₃) ₃ SiO] ₂ VOC1		
							-	-	
							11,0	24,8	

b. Oxychloride und Hexamethyldisoxan

Bei der Reaktion der übrigen Säurechloride (ausser POCl_3 und VOCl_3) mit Siloxan bedarf es keiner besonderen Vorkehrungen wie oben, da sie nicht als Gleichgewichtsreaktionen ablaufen:

Eine bestimmte Menge des Oxychlorids wird in einem kleinen Schliffkolben mit entsprechenden Mengen des Siloxans versetzt (Tabelle 42) und bei der angegebenen Temperatur reagieren lassen. Der Kolben ist dazu mit einem Rückflusskühler und Chlorcalciumrohr verschlossen. Nach dem Ende der erforderlichen Reaktionszeit wird gegebenenfalls (MoO_2Cl_2) durch eine Umkehrfritte filtriert und das Filtrat am Vakuum fraktioniert. Nur im Falle des Pyrophosphorylchlorids entstehen definierte Produkte in guten Ausbeuten.

Tabelle 42 Ansätze der Reaktionen von Oxychloriden mit Hexamethyldisiloxan

Versuch	Oxychlorid (Formel)		Hexamethyl- disiloxan		Reaktions- zeit		Produkte (Formel)	
	(g)	(Mol)	(ml)	(Mol)	(Std.)	temp. (°C)	(g)	(% d.Th.)
62	$\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ 3,16 0,0125		3,0	0,0141	1	70°	$(\text{CH}_3)_3\text{SiOPOCl}_2$ 4,81 93,0	
63	SO_2Cl_2 1,5 0,011		5,0	0,023	3,5	85°	Seitenketten- chlorierung + + SO_2 + HCl .	
64	10,0 0,074		50,0	0,235	5	100°		
65	MoO_2Cl_2 2,0 0,01		25,0	0,118	4	25	Zersetzung unter Blaufärbung (Reduktion)	
66	1,5 0,0075		25,0	0,118	2	100		
67	ReO_3Cl 0,95 0,0035		10,0	0,047	2	50	Zersetzung unter Reduktion (blau)	

c. Phosphoroxychloride mit Alkylalkoxysilanen und Dialkyläthern

In einem kleinen Zweihals-Schliffkolben wird eine bestimmte Menge des Phosphoroxihalogenids magnetisch stark gerührt und unter Kühlung mit Eiswasser die äquimolare Menge des Alkoxysilans zugegeben. Zu diesem Zweck trägt der Kolben einen kleinen Tropftrichter; der andere Hals ist mit einem Rückflusskühler mit Chlorcalciumrohr verschlossen. Anschliessend wird das Gemisch langsam

erwärmt und für etwa eine Stunde noch auf höhere Temperaturen gebracht (Tabelle 43). Dann wird das Reaktionsprodukt im Vakuum fraktioniert. Die Isolierung der Produkte wird durch die Bildung von Azeotropen und die geringen Siedepunktdifferenzen erschwert. Tabelle 43 gibt eine Übersicht über die zu erwartenden Ausbeuten.

Zum Vergleich sind auch die Reaktionen von Diäthyläther mit POCl_3 und $\text{P}_2\text{O}_5\text{Cl}_4$ in die Tabelle aufgenommen. Bei diesen Verbindungen genügt es, sie auf einfache Weise zu mischen und für die angegebene Zeit unter Feuchtigkeitsausschluss zu kochen. Es tritt keine Reaktion ein, die Ausgangssubstanzen werden quantitativ zurückgewonnen.

8. Komproportionierungsreaktionen

Die an verschiedenen Stellen erwähnten Komproportionierungsreaktionen haben wir auf einfachste Weise unternommen: Die Komponenten der jeweiligen Umsetzung werden im gewünschten Mengenverhältnis gemischt und unter Feuchtigkeitsausschluss auf die entsprechende Temperatur gebracht. Der Reaktionskolben ist mit Rückflusskühler und Chlorcalciumrohr verschlossen. Nach der erforderlichen Reaktionszeit wird das Reaktionsgemisch im Vakuum einer fraktionierten Destillation unterworfen. Die Ansätze und ihre Ergebnisse sind in Tabelle 44 zusammengestellt.

9. Zerfall des Dimethylsilyldinitrats (Versuch 81)

Nach dem in Versuch 2 geschilderten Verfahren frisch hergestelltes Dimethylsilyldinitrat wurde längere Zeit in einem Destillationskolben auf der Temperatur von 10°C und unter einem Vakuum von 1 Torr gehalten. Dieses Vakuum wurde nur hin und wieder kurz aufgehoben, um Proben von der Substanz entnehmen zu können. Die entnommenen Substanzproben wurden sofort in viel destilliertem Wasser hydrolysiert und die gebildete Salpetersäure acidimetrisch bestimmt. Es wurden die jeweils zugehörigen Einwaagen (in mMol) mit den erhaltenen Titrationswerten (in mMol NaOH) dividiert und die so erhaltenen Säureäquivalentgewichte in Tabelle 45 zusammengestellt:

Tabelle 45 Zerfall des $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{NO}_3)_2$ (SÄG = 91)

Zersetzungs- dauer (min)	Einwaage (mg)	Auslauf (mMol)	Säureäqui- valentgewicht (mg/mMol)
0	223	2,47	90,2
10	171	1,63	104
30	192	1,63	111
70	65	0,37	180

Tabelle 43 Ansätze der Reaktionen von Phosphoroxahalogeniden mit Alkylalkoxysilanen und Diäthyläther

Versuch	Oxychlorid (Formel) (ml) (Mol)	Ätherkomp. (Formel) (g) (Mol)	Reaktions- zeit (Std.) temp. (°C)	Produkte	
				(Formel) (g) (% d.Th.)	(Formel) (g) (% d.Th.)
68	POCl_3 13,35 0,146	$(\text{CH}_3)_3\text{SiOC}_2\text{H}_5$ 15,2 0,146	1,5 80	$\text{CH}_3\text{OPoCl}_2$ 6,5 30	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ -
69	POCl_3 3,4 0,037	$(\text{CH}_3)_3\text{SiOC}_2\text{H}_5$ 4,38 0,037	1,5 80	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OPoCl}_2$ 3,75 62,3	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ 2,2 54,6
70	$\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ 7,9 g 0,0313	$(\text{CH}_3)_3\text{SiOC}_2\text{H}_5$ 3,26 0,0313	2 60	$\text{CH}_3\text{OPoCl}_2$ 2,4 51,0	$(\text{CH}_3)_3\text{SiOPoCl}_2$ 2,95 46,0
71	$\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ 0,8 g 0,005	$(\text{CH}_3)_3\text{SiOC}_2\text{H}_5$ 0,6 0,0049	1 70	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OPoCl}_2$ $(\text{CH}_3)_3\text{SiOPoCl}_2$ nur qualitativ identifiziert	
72	POCl_3 5,0 ml -	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ 25 ml -	4 50	-	-
73	$\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ 2,0 ml -	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ 20 ml -	4 50	-	-

Tabelle 44 Ansätze der Komproportionierungsreaktionen und ihre Produkte

Versuch	Kompon. 1 (Formel)		Kompon. 2 (Formel)		Reaktions- zeit Temp.		Produkte (Formel)	
	(g)	(Mol)	(g)	(Mol)	(Std.)	(°C)	(g)	(% d.Th.)
74	POCl ₃		[(CH ₃) ₃ SiO] ₃ PO		2	140	(CH ₃) ₃ SiOPOCl ₂	
75	10,0	0,066	9,71	0,032	2	140	4,72	34,6
76	6,7	0,044	6,90	0,022	2	140	3,80	27,8
	1,17	0,0077	4,82	0,0153	3,5	50	Zersetzung ⁺	
77	(CH ₃) ₃ SiOPOCl ₂		[(CH ₃) ₃ SiO] ₃ PO		2	50	Zersetzung ⁺	
	2,06	0,001	3,20	0,002				
78	(CH ₃) ₂ SiCl ₂		(CH ₃) ₂ Si(O ₃ SC ₆ H ₅) ₂		2	80	Keine Reaktion	
	4,20	0,0325	4,0	0,0108				
79	(CH ₃) ₃ SiCl		[(CH ₃) ₃ SiO] ₃ VO		3	40	[(CH ₃) ₃ SiO] ₂ VOCI	
	1,10	0,01	3,30	0,01			1,7	60,5 ⁺⁺
80	(CH ₃) ₃ SiOVOC ₂		[(CH ₃) ₃ SiO] ₃ VO		5	60-80	[(CH ₃) ₃ SiO] ₂ VOCI	
	1,15	0,005	1,65	0,005			0,52	18,5

⁺) Zersetzungsprodukte sind Trimethylchlorsilan und Trimethylsilylmetaphosphat.

⁺⁺) Rohausbeute der unreinen Produkte, vgl. S. 80).

Dieser Zerfallsvorgang wurde auf S. 18 bereits graphisch dargestellt und zeigt einen annähernd linearen Verlauf. Wir schliessen daraus, dass Dimethylsilyldinitrat unter den obigen schonenden Bedingungen ohne autokatalytische Einflüsse langsam zerfällt.

Als Zerfallsprodukte wurden in den Kühlfallen qualitativ die entstandenen Stickoxyde nachgewiesen. Der Destillationskolben enthielt nach 3 Stdn. Zersetzungsdauer bei 10°C fast reines Silikonöl.

10. Anwendungsbeispiele

a. Sulfurierung von Pyridin mit Trimethylsilylchlorsulfonsäureester (Versuch 82)

2,5 g (0,031 Mol) wasserfreies Pyridin werden in 50 ml absolutem Diäthyläther gelöst. Bei langsamer Zugabe der äquimolaren Menge von 5,8 g (0,031 Mol) Trimethylsilylchlorsulfonat unter intensivem Rühren und Feuchtigkeitsausschluss bildet sich bei Raumtemperatur ein voluminöser weisser Niederschlag. Nachdem die Reaktion durch ein- bis zweistündiges Rühren bei 20°C zu Ende gebracht ist, kann der Niederschlag in einer Umkehrfritte abfiltriert und im Vakuum getrocknet werden. Die Einengung des Filtrats am Vakuum bei 25°C liefert eine weitere geringe Menge an $C_5H_5N \cdot SO_3$. Das gleichzeitig gebildete Chlorsilan kann wegen grosser Schwierigkeiten bei der Destillation nicht quantitativ abgetrennt werden. Die Ausbeute ist deshalb nur für $C_5H_5N \cdot SO_3$ bestimmbar; 4,5 g = 0,0284 Mol = 91,5% d.Th.

b. Oxydation von Toluol mit Trimethylsilylchromat (Versuch 83)

In 10 ml wasserfreiem Hexamethyldisiloxan wird 1 g wasserfreies Chromtrioxyd bei langsamem Kochen unter Rückfluss zu Trimethylsilylchromat umgesetzt. Die entstehende rotgelbe Lösung scheidet dabei schwarzbraune Chromoxyde aus. Nach 30 Minuten wird diesem Reaktionsgemisch 1 ml reines Toluol zugegeben und weitere 2 Stunden am Rückfluss erhitzt. Anschliessend wird nach dem Erkalten in einer Umkehrfritte vom Niederschlag filtriert und das Filtrat im Scheidetrichter mit verdünnter Kalilauge ausgeschüttelt. Die wässrige Phase zeigt beim Ansäuern lediglich Benzaldehydgeruch, jedoch keine Benzoesäure. Die organische Phase ist stark orange gefärbt und hinterlässt beim Einengen am Vakuum bei Zimmertemperatur Benzylchromat als gelbes, wasserunlösliches Öl, das von alkoholischer Lauge rasch verseift wurde. Die Substanz färbt sich bei kurzem Stehen bei Raumtemperatur bereits dunkel und riecht dann intensiv nach Benzaldehyd. Eine Probe der frisch bereiteten Substanz wurde gewogen und nach der Hydrolyse oxydimetrisch titriert. Die erhaltenen Chromwerte stimmten in erträglichen Grenzen mit den theoretischen Werten überein:

62,0 mg verbrauchen 5,12 ml n/10 I_2 . gef. Cr = 14,3%, ber. Cr = 15,45%.

Die Ausbeuten der Reaktion liegen wegen der übrigen Redoxreaktionen (S. 87) meist recht tief und schwanken stark mit den Reaktionsbedingungen.

D. Zusammenfassung

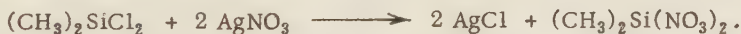
Es war das Ziel vorliegender Arbeit, die bisher äusserst lückenhaften Kenntnisse auf dem Gebiet der Silanolester anorganischer Sauerstoffsäuren durch die Darstellung und Untersuchung neuer Verbindungen dieser Klasse so zu erweitern, dass ein geschlossenes Bild dieses Spezialgebietes gegeben werden kann.

Nach einer Übersicht über den Kenntnisstand bezüglich der Alkylsilanole wird eine Systematik der Verbindungen dieser Stoffklasse mit anorganischen Säuren und Basen entwickelt, die auf einer Einteilung in Silanolate, Silylester und die dazwischen liegenden Übergangsverbindungen basiert. Auf eine Zusammenfassung des bekannten Tatsachenmaterials über die Silanolate und die Übergangsverbindungen folgen die in der vorliegenden Arbeit neu gewonnenen Experimentalergebnisse auf dem Gebiet der Silylester, geordnet nach den einzelnen Gruppen des Periodensystems.

Aus der 5. Gruppe konnten zum ersten Mal der Trimethylsilylester und der Dimethylsilylester der Salpetersäure als erste Silylnitrate erhalten werden. Trimethylsilylnitrat entsteht nach

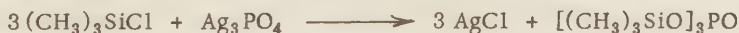


aus Silbernitrat und Trimethylchlorsilan als destillierbare, farblose Flüssigkeit. Analog entsteht Dimethylsilyldinitrat nach



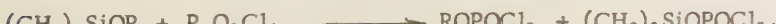
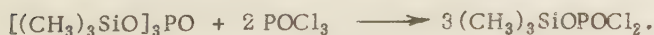
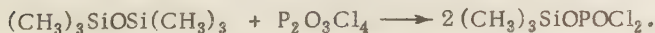
Dieser Ester kann wegen seiner thermischen Unbeständigkeit allerdings nicht mehr unzersetzt destilliert werden.

Für das bereits bekannte Trimethylsilyl-orthophosphat wurde in der Umsetzung von Silberphosphat mit Trimethylchlorsilan nach



ein neuer Weg aufgefunden, der den destillierbaren Ester in guten Ausbeuten und in reiner Form liefert. Seine physikalischen Eigenschaften wurden neu bestimmt und teilweise verbessert.

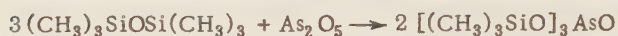
In der Absicht, Chlorphosphorsäure-alkylsilylester darzustellen, wurde das Verhalten von POCl_3 und $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ gegenüber Siloxan und Alkoxysilan untersucht. Dabei wurden 4 verschiedene Wege zur Darstellung von Dichlorphosphorsäure-silylestern aufgefunden, die durch folgende Gleichungen wiedergegeben werden:



Diese Versuche haben gezeigt, dass unter den gewählten Reaktionsbedingungen nur die SiO-Bindung, nicht aber die C-O-Bindung angegriffen wird.

Während der Dichlorphosphorsäureester unzersetzt destilliert werden kann, schlugen Versuche zur Gewinnung eines Monochlorphosphorsäureesters in jedem Falle fehl. Ein Teil der angeführten Reaktionen eignet sich auch als neuer Weg zur Gewinnung von Alkylestern der Dichlorphosphorsäure.

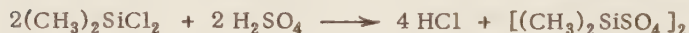
Der erste Silylester der Arsensäure wurde nach folgenden 2 Methoden erhalten:



Dieser Ester ist thermisch nicht so beständig wie die entsprechende Phosphorverbindung, sondern zerfällt, obwohl er noch destillierbar ist, langsam unter Bildung kondensierter Metaarsensäuresilylester nach



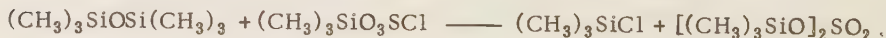
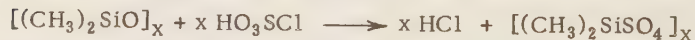
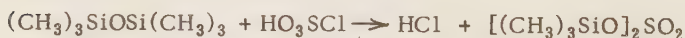
Alkylsilylester der Schwefelsäure entstehen auf verschiedenen Wegen: Die Umsetzungen 100proz. Schwefelsäure mit Chlorsilanen verlaufen nach



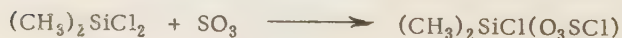
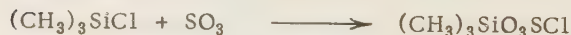
Die gleichen Verbindungen erhält man durch Einlagerung von SO_3 in Siloxan nach



in sehr guten Ausbeuten oder durch Sulfurierung von Siloxan mit Chlorsulfonsäure bzw. deren Ester nach



Behandlung von Alkylchlorsilanen mit SO_3 führte erstmals zu den neuen Alkylsilylestern der Chlorsulfonsäure nach

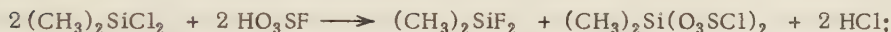




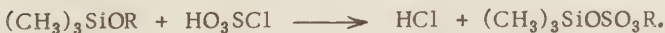
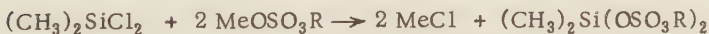
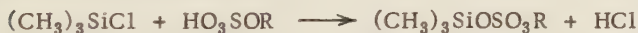
die auch aus Chlorsulfonsäure und Alkylchlorsilanen zugänglich sind :



Ähnliche Versuche zur Darstellung von Alkylsilylestern der Fluorsulfonsäure führten nicht zu den gewünschten Produkten sondern immer zur Bildung von Fluorsilanen und Derivaten der Chlorsulfonsäure:



Auch Alkylsilylester von Alkylschwefelsäuren wurden bei folgenden Umsetzungen erstmals erhalten:

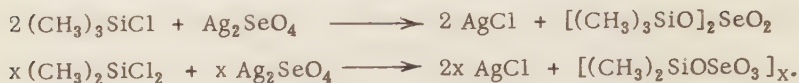


Nach der erfolgreichen Umsetzung von SO_3 mit Siloxanen, Alkoxysilanen und Chlorsilanen wurde SO_3 auch mit Aminosilanen zur Reaktion gebracht und dabei nach



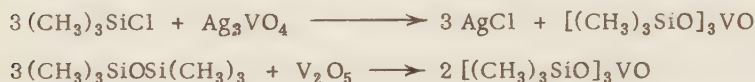
ein Ester der Amidosulfonsäure dargestellt.

Die ersten Silylester der Selenensäure wurden als kristalline, beständige Substanzen aus Silberseleat und Chlorsilanen erhalten:



Da während der Durchführung vorliegender Arbeit von anderer Seite das Trimethylsilylperchlorat als typischer Vertreter der untersuchten Stoffklasse aus der 7. Hauptgruppe des Periodensystems aufgefunden wurde, kennen wir Silanolverbindungen von Elementen aus jeder Hauptgruppe des Periodensystems.

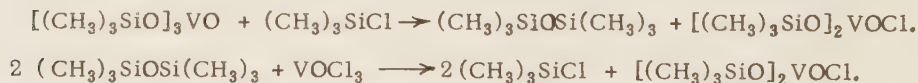
Danach schien es interessant, auch noch typische Nebengruppenelemente, die in der Lage sind, Sauerstoffsäuren zu bilden, in die Untersuchungen mit einzubeziehen. Aus der 5. Nebengruppe konnte ein tris-Trimethylsilylvanadat als beständige, destillierbare Verbindung nach folgenden Methoden dargestellt werden:



Der dem Dichlorphosphorsäureester entsprechende Dichlorvanadinsäuretrimethylsilylester entsteht aus Vanadinoxchlorid und Hexamethyldisiloxan nach

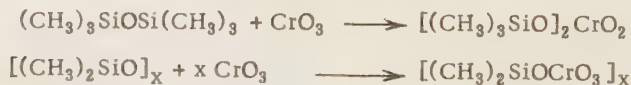


Im Gegensatz zu den Verhältnissen bei den Phosphorsäuren gelang es, auch einen Silylester der Monochlorvanadinsäure herzustellen. Diese Verbindung entsteht bei folgenden 2 Umsetzungen:



Die Verbindung ist nicht so beständig wie der Dichlorvanadinsäureester. Durch intermolekulare Kondensation entstehen aus den erwähnten Verbindungen halogenhaltige sowie halogenfreie polymere Alkylsilylvanadate.

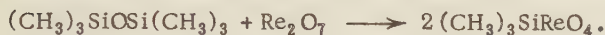
Als typische Vertreter der 6. Nebengruppe wurden das Trimethylsilylchromat und das Dimethylsilylchromat nach folgenden Reaktionsgleichungen dargestellt:



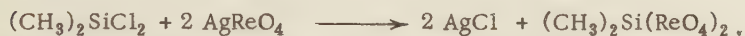
Während das Trimethylsilylchromat noch destilliert werden kann, aber bereits eine sehr explosive Verbindung darstellt, gelingt die Abtrennung des Dimethylsilylchromats vom Lösungsmittel nicht mehr. Die Silyl-Chromate eignen sich in Form ihrer Lösung in Siloxan als neutrale Oxydationsmittel für organische Verbindungen.

Aus der 7.-Nebengruppe wurde die Darstellung von Silylestern der Permangansäure versucht. Dabei erwies sich die Oxydationskraft des 7wertigen Mangans gegenüber dem organischen Rest als zu stark. Erfolgreich verliefen dagegen die Umsetzungen beim homologen Rhenium:

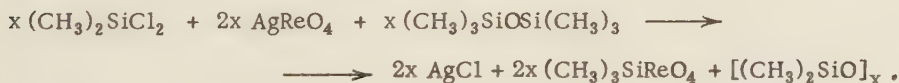
Trimethylsilylperrhenat entsteht als überraschend stabile, kristalline Verbindung, die unzersetzt destillierbar ist, bei folgenden Umsetzungen:



Versuche, auch ein Dimethylsilyl-bisperrhenat aus Dimethyldichlorsilan und Silberperrhenat in Hexamethyldisiloxan herzustellen nach



führten überraschenderweise zum Trimethylsilylperrhenat, während die entsprechende Menge des Lösungsmittels in Dimethylpolysiloxan umgewandelt wurde. Offenbar handelt es sich hier um eine Umesterung des wohl aus sterischen Gründen nicht existenzfähigen Dimethylsilylbisperrhenats:



Die nach den angegebenen Verfahren dargestellten Verbindungen ordnen sich bei Betrachtung ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften gut in das Periodensystem der Elemente ein. Von fast allen Sauerstoffsäure-bildenden Elementen konnte ein Vertreter gefasst werden, der beim Vergleich mit den Derivaten der im Periodensystem benachbarten Elemente gesetzmässig abgestufte, graduelle Unterschiede dieser Eigenschaften zeigt.

Die grosse Zahl von Derivaten der Schwefelsäuren und Phosphorsäuren ermöglichen des weiteren einen Einblick in die Variationsmöglichkeiten, die innerhalb der Verbindungsklasse der Silylester ein und desselben Elements gegeben sind.

Abschliessend wird in einem theoretischen Kapitel versucht, den Mechanismus der wesentlichsten Reaktionen zu deuten und damit zum besseren Verständnis der Chemie des behandelten Gebiets beizutragen. Diese theoretischen Erörterungen führten zu einer Einteilung in nucleophile Substitutionsreaktionen, in Reaktionen mit Mehrzentrenprozess und in elektrophile Additionen an Silanderivate mit nachfolgender Umlagerung. Die aufgestellten Thesen stützen sich dabei auf

Analogieschlüsse, die sich auf Erfahrungen der Theoretischen Organischen Chemie und neue Ergebnisse in der organischen Siliciumchemie beziehen.

Die vorliegende Arbeit sollte damit ihren dreifachen Sinn erfüllen, der einmal darin bestand, darzulegen, wie sich die Einzelergebnisse verschiedener Arbeitskreise zu einem Gebäude fügen lassen, wie es dem Betrachter damit weiterhin möglich wird, selbst daran weiterzubauen und das begonnene Werk zu vervollständigen und wie es ihm zuletzt auch gelingen kann, sich darin zurecht zu finden und die Architektur besser zu verstehen.

K. Literaturverzeichnis

- I. F.S.Kipping, Proc. Royal Soc. A 159, 139 (1937)
- II. E.G.Rochow, "Einführung in die Chemie der Silikone", Verlag Chemie, Weinheim Bergstrasse (1952)
1. A.Ladenburg, Ber. 4, 901 (1871). Lieb. Ann. 164, 300 (1872)
2. R.O.Sauer, J.Amer.chem.Soc. 66, 1707 (1944)
3. L.H.Sommer, E.W.Pietrusza u. F.C.Whitmore, J.Amer.chem.Soc. 68, 2282 (1946)
4. L.H.Sommer, L.Q.Green u. F.C.Whitmore, J.Amer.chem.Soc. 71, 3253 (1949)
5. M.F.Shostakowskij, I.A.Shikhiev, D.A.Kochkin u. V.I.Belyaev, Chem. Abstr. 50, 162c (1956)
6. E.L.Holland-Merten, H.Reuther, S.Sliwinski, Chem.Techn. (Berlin) 5, 301 (1953)
7. R.C.Osthoff, W.T.Grubb, Ch. A.Burkhard, J.Amer.chem.Soc. 75, 2227 (1953)
8. S.W.Kantor, J.Amer.chem.Soc. 75, 2712 (1953)
9. L.Allred, E.G.Rochow, F.G.A.Stone, J.Inorg.Nucl.Chem. 2, 416 (1956)
10. F.G.A.Stone, D.Seyferth, J.Inorg.Nucl.Chem. 1, 112 (1955)
11. W.T.Grubb, R.C.Osthoff, J.Amer.chem.Soc. 75, 2230 (1953)
12. R.West, R.H.Bankey, J.Amer.Chem.Soc. 81, 6145 (1959)
13. H.Gilman, G.E.Dunn, J.Amer.chem.Soc. 72, 2178 (1950)
14. R.E.Richards, H.W.Thompson, J.Chem.Soc. (London) 1949, 124
15. M.J.Batner, M.F.Shostakowskij, V.J.Belyaev u.a., Dokl.Akad.NaukSSR 95, 531 (1954)
16. W.S.Tatlock, E.G.Rochow, J.Org.Chem. 17, 1555 (1952)
17. J.Hyde, O.Hohannson, USPat. 2,472.799 (1949)
18. " " USPat. 2,453.092 (1947)
19. " " Brit.Pat. 631.506 (1949), Ch.Abstr. 44, 4490 (1950)
20. W.S.Tatlock, E.G.Rochow, J.Amer.Chem.Soc. 72, 528 (1950)
21. K.A.Andrianov, T.N.Ganina, Ch.Abstr. 50, 13782 (1956)
22. K.A.Andrianov, A.A.Shdanov, S.A.Pavlov, Ch.Abstr. 50, 4772 (1956)
23. K.A.Andrianov, A.A.Shdanov, Ch.Abstr. 52, 3675 (1952)
24. K.A.Andrianov, N.A.Kurashewa, Ch.Abstr. 52, 6265 (1952)
25. A.A.Shdanov, K.A.Andrianov, Ch.Abstr. 53, 11198 (1959)
26. K.A.Andrianov, A.A.Shdanov, J.prakt.Chem. (4), 9, 75 (1959)
27. Süd-Chemie AG, (E.Wiberg, K.H.Kanzler) D.P. 937.557
28. Dissertation H.Kanzler, München 1956
29. N.F.Orlow, Chem.Abstr. 52, 2742 (1958)
Chem.Abstr. 52, P 18216 (1958)
30. J.F.Hyde, Chem.Abstr. 48, 7050 (1954), USPat. 2.645.654
Chem.Abstr. 48, 2761 (1954), Brit.Pat. 685.183

31. A.H.Cowley, F.Fairbrother, N.Scott, J.Chem.Soc. (London) 1959, 717
32. H.Jenkner, Z.Naturforschung 14b, 133 (1959)
33. G.Fritz, Angew.Chem. 1955, 709
34. R.O.Sauer, Chem.Abstr. 48, 8253 (1954), USPat. 2.647.136
35. E.Wiberg u. U.Krüerke, Z.f.Naturforsch. 8b, 608 (1953)
36. M.G.Woronkow, Zentralbl. 1958, 8603
37. P.A.McCusker u. Th.Ostdick OSB, J.Amer.Chem.Soc. 80, 1103 (1958)
38. P.A.McCusker u. Th.Ostdick OSB, J.Amer.Chem.Soc. 81, 5550 (1959)
39. J.Emeleus u. M.Omyszczuk, J.Chem.Soc. (London) 1958, 604.
40. E.W.Abel u. Apar Singh, J.Chem.Soc. (London) 1959, 690
41. E.N.Dolgow, Y.J.Khudolir, N.F.Kharitonov, Dokl.Akad.NaukSSR 122, 607 (1958)
42. M.G.Woronkow, V.N.Zgonjuk, Chem.Abstr. 52, 3673 (1958)
43. N.Krieble, USPat. 2.440.101 (1946)
44. Brit.Thompson Houston, Brit.Pat. 643,298
45. R.W.Martin, USPat. 2.644.885, Chem.Abstr. 48, 310 (1954)
46. A.J.Barry, Chem.Abstr. 47, 8092 (1953), USPat. 2.611.775
47. R.H.Herber, J.Amer.Chem.Soc. 80, 5080 (1958)
48. A.Lissner, H.G.Schäfer, Chem.Techn. (Berlin) 2, 181 (1950)
49. vgl. Monographien über Organosiliciumverbindungen: E.G.Rochow
"Einführung in die Chemie der Silikone" Verlag Chemie 1952, Weinheim
Bergstr. und andere.
50. N.Wright, M.J.Hunter, J.Amer.Chem.Soc. 69, 803 (1947)
51. L.H.Sommer, L.Q.Green, F.C.Whitmore, J.Amer.Chem.Soc. 71, 3253 (1949)
52. Brit.Thompson-Houston, Chem.Abstr. 45, P 5713 (1951), Brit.Pat. 646.481
53. J.F.Hyde, O.K.Johannson, Chem.Abstr. 44, 4490 (1950) Brit.Pat. 631.506
(1949)
54. S.Sliwinsky, J.prakt.Chem. (4) 2, 243 (1959)
55. R.Müller, R.Köhne, S.Sliwinsky, J.prakt.Chem. (4) 9, 63 (1959)
56. E.Thilo, Z.anorg.allg.Chem. 295, 247 (1958)
57. M.Schmidt u. H.Schmidbaur, Angew.Chem. 71, 220 (1959)
58. A.Michael, C.H.Carlson, J.Amer.Chem.Soc. 57, 1270 (1935)
59. C.R.Lucas, L.P.Hammett, J.Amer.Chem.Soc. 64, 1929 (1942)
60. N.Paul, J.Chem.Soc. (London) 1959, 320
61. F.Vögeli, Lieb.Ann. 69, 190 (1849)
62. R.O.Sauer, J.Amer.Chem.Soc. 66, 1707 (1944)
63. F.Feher, G.Kuhlbörsch, A.Blümcke, H.Keller, K.Lippert, Chem.Ber. 90,
134 (1957)
64. F.Feher u. A.Blümcke, Chem.Ber. 90, 1934 (1957)
65. F.Feher u. K.Lippert, Chem.Ber. 92, 2998 (1959)
66. M.G.Voronkov Chem.Abstr. 50, 2418 (1956)

67. M.G. Voronkov u. V.N. Zgonnik, Chem. Abstr. 52, 3669 (1958)
68. M.G. Voronkov, V.A. Kolesova u. V.N. Zgonnik, Chem. Abstr. 52, 7128 (1958)
69. M.G. Voronkov u. Y.I. Skorik, Chem. Abstr. 52, 11735 (1958)
70. K.A. Andrianow, B.N. Rutovskij u. A.A. Kazakova, Chem. Abstr. 50, 13730
71. A.P. Kreshkov, D.A. Karateev, Chem. Abstr. 53, 13989 (1959)
72. B.A. Arbusow u. A.N. Pudovik, Dokl. Akad. NaukSSR 59, 1433 (1948)
73. W.H. Keeber u. H.W. Post, J. Org. Chem. 21, 509 (1956)
74. L. Malatesta, Gazz. Chim. Ital. 80, 527 (1950)
75. Ch. E. Trautmann, Chem. Abstr. 44, 9144 (1950) USPat. 2.515.024
76. Ch. E. Trautmann, Chem. Abstr. 44, 2287 (1950) USPat. 2.488.449
77. R. Schwarz, K. Schoeller, Chem. Ber. 91, 2103 (1958)
78. M.J. Newlands, Proc. Chem. Soc. (London) 1960, 123
79. M. Schmidt u. H. Schmidbaur, Angew. Chem. 71, 553 (1959)
80. M. Schmidt u. H. Schmidbaur, Angew. Chem. 71, 553 (1959)
81. M. Schmidt u. H. Schmidbaur, Chem. Ber. im Druck
82. z.B. H. Grunze, Angew. Chem. 70, 73 (1958), 71, 70 (1959),
Chem. Ber. 92, 850 (1959), Z. anorg. allg. Chem. 296, 63 (1958)
83. W. Gerrard, I. Fertig u. H. Herbst, J. Chem. Soc. (London) 1957, 1488.
84. J. M. Crafts, Lieb. Ann. Suppl. 5, 218 (1867), Bull. Soc. chim. (2) 14, 99 (1870)
85. vgl. Standardwerke der analytischen Chemie.
86. W.I. Patnode u. F.C. Schmidt, J. Amer. Chem. Soc. 67, 2272 (1945)
87. L.H. Sommer, E.W. Pietrusza, G.T. Kerr u. F.C. Whitmore
J. Amer. Chem. Soc. 68, 156 (1946)
88. H.H. Anderson, J. Amer. Chem. Soc. 74, 2370 (1952)
89. F.P. Price, J. Amer. Chem. Soc. 70, 871 (1948)
90. M.S. Newman, R.A. Craig u. A.V. Garrett, J. Amer. Chem. Soc. 71, 869 (1949)
91. Diplomarbeit H. Schmidbaur, München 1959.
92. H.H. Anderson, J. Amer. Chem. Soc. 72, 194 (1950)
93. M. Schmidt u. H. Schmidbaur, Angew. Chem. 70, 470 (1958)
94. M. Schmidt u. H. Schmidbaur, Chem. Ber. im Druck
95. H.H. Anderson, J. Amer. Chem. Soc. 78, 1693 (1956)
96. Dissertation G. Talsky, München 1959
97. F.J. Sowa, USPat. 2.477.704
98. M. Schmidt u. H. Schmidbaur, Angew. Chem. 70, 470 (1958)
99. M. Schmidt u. H. Schmidbaur, Angew. Chem. 70, 657 (1958)
100. M. Schmidt u. H. Schmidbaur, Angew. Chem. 71, 220 (1959)
101. Brit. Thompson-Houston Ltd., Brit. Pat. 645.103
102. R.N. Lewis, USPat. 2.500.761, Chem. Abstr. 44, 5378 (1950)
103. M. Schmidt u. H. Fischer, unveröffentlicht
104. z.B. P. Baumgarten, Chem. Ber. 59, 1168 (1926)
105. H. Niebergall, Chem. Ber. 90, 1235 (1957)

106. M. Becke-Goehring u. Mitarb., Lieb. Ann. 618, 43 (1958)
107. M. Becke-Goehring, G. Wünsch, Chem. Ber. 93, 326 (1960)
108. J. Meyer, W. Hinke, Z. anorg. allg. Chem. 204, 29 (1932)
109. M. Schmidt, J. Wilhelm u. P. Bornemann, unveröffentlicht
110. G. Pellini, Gaz. Chim. Ital., 46, II, 248 (1916) Zentralbl. 1917, I, 11
111. M. Mathieu, C. Stora, Compt. rend. 209, 834 (1939)
112. M. Patry, Compt. rend. 202, 64 (1936)
113. U. Wannagat u. W. Liehr, Angew. Chem. 69, 783 (1957)
114. C. Eaborn, J. Chem. Soc. (London) 1955, 1420/ 1955, 2517
115. M. Schmeisser u. Mitarb., Angew. Chem. 67, 493 (1955)
116. U. Wannagat, F. Brandmair, W. Liehr u. H. Niederprüm, Z. anorg. allg. Chem. 302, 185 (1959)
117. W. Prandtl, Z. anorg. allg. Chem. 82, 117 (1913)
118. K. F. Jahr Z. Naturforsch. 14b, 468 (1959)
119. M. G. Woronkow u. Y. Skorik, Chem. Abstr. 52, 11735 (1958)
120. M. G. Woronkow u. Y. Skorik, Chem. Abstr. 52, 17093 (1958)
121. N. Roscoe, J. Chem. Soc. (London) 1871, 24, 23, Lieb. Ann. 8, 95
122. H. T. Britton u. R. A. Robinson, J. Chem. Soc. (London) 1930, 2328 u. 1933, 516
123. G. Ingram, Anal. Chim. Acta 3, 137 (1949)
124. N. F. Orlov u. M. G. Woronkow, Chem. Abstr. 53, 5131 (1959)
125. N. F. Orlov u. M. G. Woronkow, Chem. Abstr. 53, 2076 (1959)
126. N. F. Orlov u. M. G. Woronkow, Izvest. Akad. Nauk SSR 1959, 933
127. K. A. Andrianow, A. A. Shdanow u. E. A. Kashutina, Chem. Abstr. 53, 21624 (1959)
128. M. Schmidt u. H. Schmidbaur, Angew. Chem. 70, 704 (1958)
129. H. Wienhaus u. W. Treibs, Chem. Ber. 47, 322 (1914), 56, 1649 (1923)
130. W. Hückel, Lieb. Ann. 502, 114 (1933)
131. F. Halloway, M. Cohen, F. H. Westheimer, J. Amer. Chem. Soc. 73, 65 (1951)
132. U. Kläning, Acta Chim. Scand. 11, 1313 (1957)
133. USPat. 2.863.891, USPat. 2.863.893, Franz. Pat. 1.179.740
134. E. W. Abel, Z. Naturforsch. 15b, 57 (1960)
135. A. N. Zelikman, M. N. Gorovits, Chem. Abstr. 49, 6760 (1955)
136. W. A. Waters, Quart. Rev. 12, 277 (1958)
137. M. Schmidt u. H. Schmidbaur, Chem. Ber. 92, 2667 (1959)
138. Chem. Abstr. und Zentralbl.
139. W. Noddack u. J. Noddack, Z. anorg. allg. Chem. 181, 25 (1929)
140. W. Noddack u. J. Noddack, Naturwiss. 17, 93 (1929), Z. anorg. allg. Chem. 181, 1 (1929), 215, 129 (1933)
141. Inorg. Synth. III, 188-190 (1950)
142. G. Brauer, Handbuch der präp. anorg. Chem.

143. O. Tomicek u. F. Tomicek, Trans.Amer.elektrochem.Soc. 76, 105 (1939)
144. W. Geilmann u. A. Voigt, Z.anorg.allg.Chem. 193, 312 (1930)
145. K. A. Andrianow u. A. A. Zhdanow Chem.Abstr. 52, 19916 (1958)
146. W. J. Patnode u. J. Schmidt, J.Amer.Chem.Soc. 67, 2272 (1945)
147. K. A. Andrianow, A. A. Zhdanow u. E. A. Kashutina, Chem.Abstr. 53, 21624 (1959)
148. N. F. Orlov, M. G. Woronkow, Izvest.Akad.NaukSSR 1959, 1506
149. M. L. Freedman, J.Amer.Chem.Soc. 81, 3834 (1959)
150. D. C. Bradley u. Mitarb. J.Chem.Soc. (London) 1958, 4647; 1958, 4651; 1952, 5020; 1952, 4204; 1953, 2025
151. O. V. Nogina, Chem.Abstr. 48, 567 (1954)
152. W. D. English, L. H. Sommer, J.Amer.Chem.Soc. 77, 170 (1955)
153. V. A. Zeitler u. Ch. A. Brown, J. Amer.Chem.Soc. 79, 4616 (1957)
154. J. D. Danforth, J.Amer.Chem.Soc. 80, 2585 (1958)
155. B. N. Dolgov, N. F. Orlov, Izvest. Akad. NaukSSR 1957, 1395
156. B. N. Dolgov, N. F. Orlov, Dokl.Akad. NaukSSR, 117, 617 (1957)
157. B. N. Dolgov, N. F. Orlov, M. G. Woronkow, Izvest.Akad.NaukSSR 1958, 1408 und Zhur. Priklad. Khim. 32, 463 (1959)
158. K. A. Andrianow, Dokl.Akad.NaukSSR 112, 1050
159. A. A. Zhdanov, K. A. Andrianow, Chem.Abstr.52, 19916 (1958), Angew.Chem. 70, 511 (1958)
160. K. A. Andrianow, N. A. Kurasheva, Chem.Abstr. 52, 6265 (1958)
161. K. A. Andrianow, A. A. Zhdanov u. E. A. Kashutina, Dokl.Akad. NaukSSR 126, 1261 (1959)
162. K. A. Andrianow, V. V. Astakhin, Chem.Abstr. 52, 19910 (1958)
163. " " Chem.Abstr. 54, 266 (1960)
164. D. C. Bradley u. J. M. Thomas, Chem. and Ind. 1958, 17 und 1958, 1231
165. D. C. Bradley, J. M. Thomas, J.Chem.Soc. (London) 1959, 3404
166. D. C. Bradley, Nature (London) 182, 1211 (1958)
167. K. A. Andrianow u. V. G. Dulova, Chem.Abstr. 52, 19910 (1958)
168. N. F. Orlov, B. N. Dolgov, Chem. Abstr. 52, P 18316 (1958)
169. N. F. Orlov, B. N. Dolgov, M. G. Woronkow, Chem.Abstr. 52, P. 18216 (1958)
170. J. W. Gilkey, Chem.Abstr. P 13057 (1959) 53 und 52, P 1204 (1958)
171. S. Nietzsche, Wacker-Chemie Burghausen
172. H. Gilman, J.Amer.Chem.Soc. 78, 6030 (1956)
173. D. C. Bradley, A. K. Chatterjee, J.Inorg.Nucl.Chem. 12, 71 (1959)
174. H. Albers, Chem.Ber. 85, 267 (1952)
175. R. G. Jones u. Mitarb. J.Amer.Chem.Soc. 78, 4285 (1956)
176. Ch. K. Ingold et al., J.Chem.Soc. (London), 1937, 1256; 1937, 1280; 1938, 881
177. J. Prince, J.Chem.Soc. (London) 1959, 1783
178. H. Gilman, G. E. Dunn, Chem. Rev. a. 41, 97 (1947), b. 52, 77 (1953)
179. L. Kaplan, K. E. Wilzbach, J. Amer.Chem.Soc. 77, 1297 (1955)

180. C.G.Swain, J.Amer.Chem. Soc. 72, 4578 (1950)
181. C.G.Swain, R.M.Esteve u. R.H.Jones J.Amer.Chem.Soc. 71, 965 (1949)
182. A.D.Allen, J.C.Charlton, C.Eaborn u. G.Modena J.Chem.Soc.(London) 1957, 3668 u. 3671
183. H.Gilman u. G.E.Dunn, J.Amer.Chem.Soc. 73, 3404 (1951)
184. H.Gilman u. S.P.Massie, J. Amer.Chem. Soc. 68, 1128 (1946)
185. F.P.Price, J.Amer.Chem.Soc. 69, 2600 (1947)
186. H.Gilman, A.G.Brook, L.S.Miller, J.Amer.Chem.Soc. 75, 4531 (1953)
187. C.R.Hauser u. C.R.Hance, J.Amer.Chem.Soc. 73, 5846 (1951)
188. U.Schöllkopf, Angew.Chem. 72, 147 (1960)
189. L.H.Sommer u. Mitarb. J.Amer.Chem.Soc. 79, 1008 (1957)
79, 3295 (1957); 81, 251 (1959); 81, 1013 (1959)
190. L.H.Sommer, Meet. Amer.Chem.Soc., April 1959, 22M/24M,
Nr. 62/63 und Angew.Chem. 71, 532 (1959)
191. z.B. H.Kriegsmann, Z.Elektrochem.62, 1033 (1958)
192. K.S.Pitzer, J. Amer.Chem.Soc. 70, 2140 (1948)
193. R.S.Mullikan, 72, 4493 (1950)
194. F.G.A.Stone, D.Seyferth, J.Inorg.Nucl.Chem. 1, 112 (1955)
195. Siehe Lehrbücher der Theor.Org.Chem.
196. z.B. M.Anbar, J.Dostrowsky, D.Samuel u. A.D.Yoffe, J.Chem.Soc.
(London) 1954, 3603
197. R.L.Burwell, J.Amer.Chem.Soc. 74, 1462 (1952)
198. U.Wannagat, private Diskussionen auf der Tagung Südwestdeutscher
Chemiedozenten, Tübingen 1959
199. R.O.Sauer, R.H.Hasek, J.Amer.Chem.Soc. 68, 241 (1946)
200. Siehe Handbücher der anorganischen Chemie
201. J.M.Kuleshov, Chem.Abstr. 45, 5554 (1951)
202. G.Hecht, Z.anorg.allg.Chem. 254, 255 (1947)
203. M.Becke-Goehring, Angew.Chem. 69, 640 (1957)

Lebenslauf

Ich, Hubert Schmidbaur, wurde am 31. Dezember 1934 in Landsberg am Lech als Sohn des Justizoberinspektors Johann Schmidbaur und seiner Ehefrau Katharina, geb. Ehelechner, geboren. In den Kriegsjahren 1940-1945 besuchte ich in meiner Heimatstadt die Volksschule und trat nach Kriegsende in die Oberrealschule Landsberg über. An dieser Schule legte ich im Sommer 1953 die Reifeprüfung ab und begann noch im gleichen Jahr mein Studium der Chemie an der Universität München. Nach dem Diplomchemiker-Vorexamen im April 1956 und der Diplomchemiker-Hauptprüfung im Dezember 1957 widmete ich mich für die folgenden zwei Jahre der Anfertigung einer Diplom- und Doktorarbeit im Arbeitskreis von Herrn Priv. Doz. Dr. Max Schmidt. Seit Ende des Jahres 1959 bin ich mit der Verwaltung der Stelle eines wissenschaftlichen Assistenten zur Ausbildung der Lehramtsstudierenden beauftragt.

